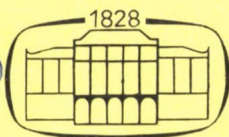


307. 243

77  
1993



(17.)

# Kémiai Közlemények

77  
kötet  
1-2

Főszerkesztő  
Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1993    KEKOAS 77 (1-2) 1-216 (1993)

# KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

77. KÖTET 1—2. SZÁM

Főszerkesztő:

MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:

BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,  
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, NAGY LAJOS GYÖRGY,  
PUNGOR ERNŐ, SZÁNTAY CSABA, TÜDŐS FERENC

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy témakör újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva a szerkesztőségbe kérjük beküldeni: Csákvári Béla, 1518 Budapest 112, Pf. 32 címre. A szerkesztőség telefonszáma: 166-9888/1605.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára 1994-ben kötetenként 484,- Ft 10%-os áfával. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19—35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.



A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA 1993. ÉVI KÖZGYŰLÉSE  
KERETÉBEN A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA "ELMÉLET ÉS GYAKORLAT"  
TÁRGYÚ TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKÁNAK ELŐADÁSAI

1993. május 11.





TUDOMÁNYOS ÉLETÜNK NÉHÁNY KÉRDÉSE BIZOTTSÁGAINK MUNKÁJÁNAK TÜKRÉBEN

MARKÓ LÁSZLÓ

osztályelnök

Tisztelt Osztály! Kedves Vendégeink!

Szeretettel és tisztelettel üdvözlöm valamennyiüket, és az "akadémiai nagyhét" keretében tartandó nyilvános osztályülésünket megnyitom. Különös örömmel köszöntöm azokat, akiket a tegnapi nap folyamán az Akadémia közgyűlése a Kémiai Osztály új levelező tagjaivá választott, név szerint Bérczes Tibor, Gál Sándor, Inczédy János, Tőke László és Vértess Attila kollégáinkat.

Mai osztályülésünk fő témája -- amint az a meghívóból kiderül --: elmélet és gyakorlat.

Mindig valamilyen fő témakört szoktunk megnevezni a nyilvános osztályülések központi témájaként. Ez alkalommal azért esett a választás erre a meglehetősen széles témakörre, mert úgy véltük, a társadalom felé is dokumentálnunk kell, amennyire tőlünk telik, hogy a kémia nemcsak egy elvont, ezoterikus tudomány, amelyet a molekulák érdekessége vagy a törvények különlegessége folytán kíváncsiságból űzünk, hanem igen fontos szerepet tölt be az élet minőségének javításában azáltal, hogy gyakorlatilag is hasznosítható eredményekhez vezet.

Fontosnak tartottuk ezt azért is, és magam személy szerint különösen, mert az utóbbi időben egyre inkább az volt az érzésem, hogy a kémia mintha segédtudománnyá válna. Az átlagpolgár számára kézzelfoghatóan jelentkező pozitív eredményekben is valamilyen módon mindenhol ott van a kémia, és mégis a kémia megbecsülése a közvéleményben rendkívül szerény, sőt, időnként inkább csak elmarasztaló ítéletek érik. Remélem, hogy ezzel a mai kezdeményezésünkkel egy kicsit hozzá tudunk járulni ennek a tévhitnek az eloszlatásához.

Ennyit szántam bevezetésként a mai osztályülés megnyitójára. Most áttérnék másik feladatomra, az osztályelnöki beszámolóra.

Egy ilyen beszámoló lehet rendkívül unalmas és érdektelen. Felsorolhatom, hogy hány ülést tartottunk, hány doktori habitust vizsgáltunk meg, hány előterjesztésben foglaltunk állást, meg általában milyen kérdésekkel foglalkoztunk. Ez valószínűleg elég unalmas volna, csak igen keveseket érdekelne, és nem is arról adna számot, ami az Osztály valójában legfontosabb feladata. Arról, hogy egyrészt megfelelő szervezeti kereteket biztosítson hazánkban a kémiai tudományok műveléséhez, valamint felhívja a figyelmet arra, hogy milyen irányban kellene tovább fejlődünk. Az Osztálynak elsősorban azaz kell foglalkoznia, hogy miképpen tudná segíteni valamennyi, a kémiát szerető és művelő kollégánkat olyan körülményekhez, amilyenek között eredményesen végezheti munkáját, továbbá hogy elősegítse az információáramlást a tudományon belül, mind országunkban, mind kifelé. Mindezzel pedig keretet adjon, háttérrel biztosítson, nyugodt és alkotó munkára alkalmas háttérrel mindazoknak, akik a kémia frontvonalában, a laborasztalnál dolgoznak, publikációkat jelentetnek meg, tehát mindennapi alkotó munkájukkal járulnak hozzá a magyar tudomány fejlődéséhez.

Ebben a munkában az Osztály rendelkezésére álló legfontosabb eszköz a bizottsági és munkabizottsági hálózat. Ezért választottam azt, hogy ma ebben a beszámolómban erről a bizottsági és munkabizottsági hálózatról, a bizottságokban folyó tevékenységekről fogok szólni.

Beszámolómat három részből építettem fel. Az első részben arról a munkáról kívánok beszámolni, amelynek során állandó bizottságaink, valamint egy ad hoc bizottság segítségével megkíséreltük értékelni az Akadémia kémiai kutatóintézeteiben folyó kutatások színvonalát.

A második részben szeretnék áttekintést adni jelenlegi bizottsági és munkabizottsági hálózatunkról, az abban folyó munkáról; a harmadik részben pedig néhány olyan kérdést szeretnék felvetni, aminek azt az összefoglaló címet adnám, hogy "hogyan tovább?" ezzel a bizottsági és munkabizottsági hálózattal, milyen irányban kellene ezt a hálózatot tovább fejleszteniünk. Biztos, hogy fejleszteniünk és módosítanunk kell, mert a tudomány változik, környezetünk is változik, súlypontok tolnak el, nem maradhat minden úgy, ahogy már évtizedek óta van, eljön időnként az az idő, amikor számvetést kell készíteni és egy kicsit alaposabban át kell gondolni a kérdést.

Ennyit bevezetőként, és most szeretnék rátérni az első kérdéskörre, az Akadémia kémiai kutatóintézeteiben folyó tudományos munka felülvizsgálatára és annak értékelésére.

Feltételezhetően majdnem mindenki előtt ismert, hogy ez a munka több fázisból állt. Ennek a többlépéses folyamatnak most csak az utolsó lépéséről



kívánok beszámolni, arról, amelyet a legkomolyabbnak tartok, és amely valóban a legértékelhetőbb eredményeket hozta. Nevezetesen arról a fázisról, amikor már nem az intézetek egészéről kellett véleményt mondanunk, hanem az intézeteket tématerületek szerint jól meghatározott, kisebb csoportokra osztották fel. Ennek megfelelően igen sok különböző adatot kértek be, és ezeknek a birtokában kellett véleményt kialakítanunk arról, hogy az egyes csoportokban milyen színvonalú munka folyt az elmúlt években.

Ez reálisabb feladat volt, mint annak megítélése, hogy X vagy Y intézet jól, közepesen vagy gyengén dolgozik. Ilyen általános véleményeket valószínűleg nem is lehet komolyan megfogalmazni. Ezek a nagy egységek igen heterogén összetételűek mind emberileg, mind tematikailag, ezért ezekről könnyelmű volna összefoglaló értékelést kialakítani.

Két, egymástól független értékelési módszert alkalmaztunk. Az egyik módszer lényege az volt, hogy felkértünk egy független ad hoc bizottságot (Hangos Katalin, Solymosi Frigyes, Tétényi Pál /elnök/, Tőke László, Vinkler Péter), és ezt a bizottságot — amelynek tagjait oly módon válogattuk össze, hogy lehetőleg a kémia egész területét, amennyire lehet, szakmailag lefedjék — arra kértük, hogy az objektív tudományometriai adatok alapján — publikációk száma, idézettség stb. — értékelje ezeknek a csoportoknak a munkáját és kvalifikálja oly módon, hogy legyenek közöttük átlagosak, legyenek kiemelkedőek és legyenek gyengébbek.

A másik út, amit választottunk, az volt, hogy megkértük hét állandó bizottságunkat (Analitikai Kémiai Bizottság, Élelmiszertudományi Komplex Bizottság, Fizikai Kémiai és Szervetlenkémiai Bizottság, Makromolekuláris Kémiai Bizottság, Műszaki Kémiai Bizottság, Radiokémiai Bizottság, Szerves Kémiai Bizottság), hogy ugyanezeknek a csoportoknak a működését tagjaik egyéni benyomásaik, információik, legjobb tudásuk és lelkiismeretük szerint, titkos szavazás keretében, osztályozzák egytől ötig. Ezzel az utóbbi módszerrel azt a véleményt kívántuk tulajdonképpen kvantitatíve felmérni, amelyben "a folyosón" egymás között általában megegyezünk, amely azonban csak igen ritkán jelenik meg a nyilvánosság előtt.

Az 1. táblázat tartalmazza a négy, a Kémiai Tudományok Osztályához tartozó kutatóintézet csoportbeosztását, valamint a kutatási területük alapján történt besorolásukat az egyes tudományos bizottságokhoz. Látható, hogy több csoportot osztottunk szét az állandó bizottságok között, mint ahány csoportra az intézeteket az értékelés során felosztották. Négy csoport esetében ugyanis tematikai okok miatt indokoltnak tartottuk, hogy két állandó bizottságunk véleményét is kikérjük.

## 1. táblázat

A kutatóintézetek csoportbeosztása:	
Központi Kémiai Kutatóintézet	30 csoport
Műszaki Kémiai Kutatóintézet	9 csoport
Izotópkutató Intézet	12 csoport
Szervetlen Kémiai Kutatólaboratórium	6 csoport
Összesen 57 csoport	

A csoportok megoszlása a bizottságok között:	
Analitikai Kémia	5 csoport
Fizikai Kémia és Szervetlen Kémia	22 csoport
Makromolekuláris Kémia	4 csoport
Műszaki Kémia	10 csoport
Radiokémia	8 csoport
Szerves Kémia	12 csoport
Összesen 61 csoport	

## 2. táblázat

Az ad hoc bizottság által a kutatóintézeti csoportok munkájának értékeléséhez felhasznált fajlagos mutatók

<u>összes tudományos folyóiratcikk (1986–1991)</u>	C/É
kutatóévek száma (1986–1991)	
<u>összes tudományos folyóiratcikk (1986–1991)</u>	C/B
nem nyereségérdekeltségű bevétel összege (1986–1991)	
<u>impakt faktorok összege (1986–1991)</u>	I/É
kutatóévek száma (1986–1991)	
<u>impakt faktorok összege (1986–1991)</u>	I/B
nem nyereségérdekeltségű bevétel összege (1986–1991)	
<u>összes valódi hivatkozás (1981–1991)</u>	H/É
kutatóévek száma (1986–1991)	
<u>összes valódi hivatkozás (1981–1991)</u>	H/B
nem nyereségérdekeltségű bevétel összege (1986–1991)	
<u>összes valódi hivatkozás (1981–1991)</u>	H/C
összes SCI cikk száma (1981–1991)	

Az ad hoc bizottság igen sok mutatót vizsgált meg, a legfontosabbakat, amelyeket végül az értékelés alapjául választott, a 2. táblázatban foglaltam össze.

Sajnos voltak a bekért adatokban bizonyos fokú ellentmondások is. Így például amíg az impakt faktorok és a publikációk számánál az 1986–91-es hat év szerepel, addig a hivatkozásoknál az 1981–91-es tizenegy év, aminek az a következménye, hogy -- mondjuk -- a H/B-t a C/B-vel elosztva nem kapjuk



3. táblázat

A számított mutatók átlagértékei

	Kémiai kutatások	Technológiai kutatások
C/É	1,704	1,272
C/B	0,220	0,134
I/É	1,590	0,314
I/B	0,207	0,032
H/É	6,286	1,097
H/B	0,776	0,103
H/C	2,153	1,076

meg a H/C-t, tehát nem kapjuk meg az utolsó számot. Ettől függetlenül természetesen ezek a számok az egyes csoportokra nézve összehasonlíthatók.

Az ad hoc bizottság a továbbiakban az 57 csoportot két részre osztotta. Az egyikbe helyezte a — mondjuk így — kémiai kutatócsoportokat, a másikba a kémiai technológiai kutatással foglalkozó csoportokat. Ezt az indokolta, hogy ennek e két nagy területnek a publikációs stratégiája, szokásai, a folyóiratok impakt faktorai, a hivatkozási szokások rendkívül eltérőek, és ezért nem volna méltányos ezeket egyetlen nagy homogén csoportként kezelni. A technológiai vagy műszaki kutatásokban a rendelkezésre álló folyóiratok impakt faktorai sokkal kisebbek, mert kevesebb a publikáció és ennek következtében a hivatkozások száma is kisebb, mint a "tisztán kémiai" tudományok területén. A 3. táblázatban láthatók azok az átlagértékek, amelyeket a bizottság a 2. táblázatban felsorolt hét mutatószámra, erre a két területre megállapított.

Már ezek a számok is tartalmaznak érdekes mondanivalót. Így pl. annak ellenére, hogy valóban kb. ötszörös különbség van a kémiai kutatások, illetőleg a technológiai kutatások publikációs fórumaiként rendelkezésre álló folyóiratok impakt faktorai között, és az impakt faktor a hivatkozottsággal nagyjából arányos (nem szigorú az összefüggés, mert mindkettőnek megvan a maga hasonló, de nem azonos számítási módszere), a H/C mutatóban sokkal kisebb különbség tükröződik. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy technológus kollégáink relatíve több hivatkozást gyűjtöttek össze, mint a "kémiai" kutatással foglalkozók. Ezekbe a számokba azonban mélyebben nem akarok belemenni, mert — mint mondtam — nem teljesen összevethetők, részben a számítási módszer, részben pedig a vetítési alap, az a bizonyos hat, illetőleg tizenegy év következtében.

Az ad hoc bizottság végül arra az álláspontra helyezkedett, hogy "kiemelkedők" azok a csoportok, amelyek az első hat mutató közül (a H/C muta-

tót külön kezelte) ötnél az átlag másfélszeresét vagy annál nagyobb értéket értek el. Azokat a csoportokat, amelyek a hat közül ötnél az átlagértéknek kevesebb mint a negyedét érték el, a "gyenge" kategóriába sorolták. A H/C mutató esetében szigorúbb kritériumot szabtak a "kiválóknak". Azt mondták, hogy itt el kell érni az átlag kétszeresét, akkor tekinthetjük őket kiválóknak. Ez nyilván azért volt így, mert öt mutató esetében nehezebb átlagon felüli eredményt produkálni, mint egy mutató esetében.

A tudományos bizottságok -- mint mondtam -- egytől ötig osztályoztak, és azután az így kapott számokat összeadva, elosztva, átlagértékeket határoztak meg. Így kiadódtak bizonyos rangsorok a csoportok között az egyes tudományterületeken belül. Itt az osztály szelektált és úgy döntöttünk, hogy kimagaslóaknak ítéljük azokat, amelyek ezen értékelések alapján a felső egy-negyedbe, és gyengébbeknek azokat, amelyek az alsó egyötödbe esnek. Természetesen mindkét értékelési mód esetében a "határvonalak" meghúzása szubjektív döntésnek tekinthető, de ennek felelősségét mind az ad hoc bizottságnak, mind az Osztálynak vállalnia kellett.

A kétféle kiértékelés révén ily módon -- az átlagosaknak minősítettek mellett -- kialakult négy csoport: a kiemelkedők, amelyek az ad hoc bizottság szerint az objektív tudományometriai adatok alapján voltak azok, és azok a kiemelkedők, amelyek az osztályozás alapján, hogy úgy mondjam, a "folyosói megítélés" alapján voltak ilyenek, továbbá a két értékelés által gyengébbeknek minősítettek.

Ezek után az Osztály azokat, amelyek mind a két értékelési módszernek a "kiemelkedő" kategóriájába estek, külön kiemelte, és felhívta a főtitkár, illetve az Akadémiai Kutatóhelyek Bizottságának figyelmét arra, hogy ezeket részesítsék az eddiginél nagyobb támogatásban. Azoknál, amelyek mind a két értékelés szempontjából az elmarasztalandók, tehát a gyengébbek kategóriájába estek, javasolta a főtitkárnak és az AKB-nek az akadémiai támogatás mértékének felülvizsgálatát.

Azokra, amelyek csak az egyik vagy másik értékelés szerint bizonyultak az átlagosnál jobbaknak vagy az átlagosnál gyengébbeknek, felhívtuk az illetékes intézeti igazgatók figyelmét: kísérjék ezeket figyelemmel. A gyengébbek esetén elsősorban olyan értelemben, hogy segítsék őket munkájukban, nézzék meg, miből adódott ez a gyengébb eredmény -- az is lehet, hogy ez téves ítélet --, és a jövőre nézve nyújtsanak nekik lehetőleg nagyobb támogatást.

A 4. táblázat tartalmazza annak a hét csoport vezetőjének a nevét, amelyek a mindkét szempontból kiemelkedők közé kerültek, tehát amelyekre külön



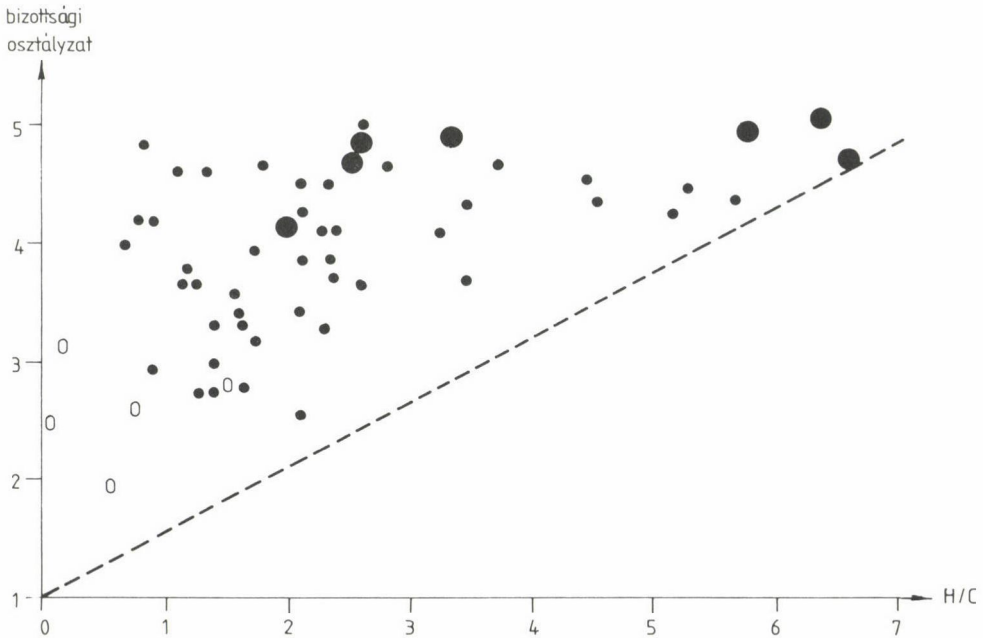
#### 4. táblázat

A legjobb értékelést kapott 7 csoport

Beyer Hermann	KKKI
Horányi György	KKKI
Kálmán Alajos	KKKI
Mayer István	KKKI
Nagy Endre	MÜKKI
Simonyi Miklós	KKKI
Valkó Klára	KKKI

is felhívtuk a főtitkár és az AKB figyelmét. Gratulálok ezeknek a kollégáknak, és további sikeres és jó munkát kívánok nekik.

Joggal vetődik fel az a kérdés, hogy mennyire esnek egybe a kétféle módszerrel kapott értéktételek. Ennek tisztázása érdekében az ad hoc bizottság hét mutatója közül többet is ellenőriztem, és kiderült, hogy az összefüggések ezek és a bizottsági "szavazások" eredményei között nagyjából egyformák. Ezért itt most csak egyet mutatok be, a hivatkozás/cikk kontra bizottsági osztályzat összefüggést (1. ábra).



1. ábra

Ezen az ábrán valamennyi, tehát mind a 61 értékelési eredmény látható. Nagy pontokkal vannak kiemelve azok, a 4. táblázatban már felsorolt csoportok, amelyek mind a két értékelés szempontjából a legjobbak közé kerültek, és karikákkal az az öt csoport, amelyek mindkét értékelés szempontjából gyengébbeknek bizonyultak.

Laza összefüggés látszik olyan értelemben, hogy a szavazásos, szubjektív értékelés a jó tudományometriai mutatókkal rendelkezőket soha nem minősítette gyengének, de fordítva, a gyengébb mutatókat elért csoportok közül többeket is viszonylag jobbnak minősített. Az már erősen egyéni, hogy ki melyiket fogadja el inkább mértékadónak. Nekem az a véleményem, hogy mind a kettőt figyelembe kell vennünk. A jó tudományometriai mutatók egyértelműen igazolják a jó kutatást, de a szerényebb számszerű mutatóknak többféle oka is lehet, számos olyan tényező van, amit a scientometria nem képes figyelembe venni. Ilyen például, hogy valaki induló témán dolgozik vagy már "befutott", esetleg a szóban forgó téma mennyire "divatos". Hajlamos vagyok arra a leegyszerűsítő megállapításra, hogy a szubjektív vélemények alapján kapott minősítések bizonyos fokig a "peer review" módszerét, tehát a kutatók munkájának opponensek által végzett kiértékelését helyettesítik.

Most rátérnék előadásom második részére, amelyben szeretném áttekinteni az osztály bizottsági és munkabizottsági hálózatát és annak tevékenységét.

Az 5. táblázat mutatja az Osztály bizottsági hálózatát, egyben feltüntetve, hogy az egyes bizottságok milyen típusú előadóüléseket tartottak, milyen konferenciákat szerveztek stb. A számok nem egyszerűen összeadhatók, mert például az, hogy nyolc külföldi előadás hangzott el a Makromolekuláris Kémiai Bizottság rendezésében, nem jelenti azt, hogy nyolc külön ülést is tartottak. Védés alatt elsősorban doktori anyagok bemutatását kell érteni.

Ha már itt tartunk, akkor szólnunk kell arról is, hogy tulajdonképpen mi ezeknek a bizottságoknak a feladata.

Tapasztaljuk, hogy a bizottsági munka az utóbbi időben bizonyos fokig kiürült, mert a tudományos viták, a tudományos előadások a munkabizottságokhoz kerültek át, túlnyomó többségük ott hangzik el. Ez valószínűleg így is van jól, hiszen ott van a megfelelő szakértő közönség, akik számára érdemes ezeket az előadásokat megtartani. A bizottságok egy része ezért az utóbbi időkben már többnyire csak tudományszervezési, adminisztratív feladatokat látott el. Helyes volna, ha a bizottságok egy kicsit elgondolkoznának azon, hogy vajon nem hárul-e rájuk még néhány, esetleg nem annyira szervezési, mint inkább tudományos feladat. Ezzel kapcsolatban két dologra szeretném felhívni a figyelmüket.

5. táblázat

A Kémiai Osztály bizottsági hálózata, a Bizottságok tevékenysége

Bizottság	Előadódülés 1 napos	Előadódülés többnapos	Külföldi előadás	Hazai konferencia	Nemzetközi konferencia	Védés
Analitikai Kémiai	6	—	—	1	1	—
Élelmiszertudományi Komplex	5	—	—	22 <sup>a</sup>	2	—
Fizikai Kémiai és Szervetlen Kémiai	7	—	—	—	—	—
Makromolekuláris Kémiai	4	—	8	2 <sup>b</sup>	—	—
Műszaki Kémiai	7	—	—	—	—	3
Radiokémiai	3	1	1	1	—	2
Szerves Kémiai	14	—	48 <sup>c</sup>	—	1 <sup>b</sup>	—

<sup>a</sup> A Magyar Élelmiszertudományi Egyesülettel közösen.<sup>b</sup> Ebből 1 az 1991-es IUPAC kongresszus szekciója.<sup>c</sup> A hazánkban járó külföldi előadók előadásait általában bizottsági ülésekként regisztrálják.

Az első az, amit valószínűleg az élet amúgy is hozni fog magával. A tudományos minősítési rendszer megváltozásával az akadémiai törvény, illetve az Akadémia alapszabálya feltehetően ezeknek a bizottságoknak a hatáskörébe fogja utalni a tudomány doktora, a Doctor Scientiarum fokozat elnyeréséhez szükséges eljárás egy részét. Így pl. a benyújtott értekezés vagy tézisek elsődleges bírálatát, a doktori habitus megítélését, az opponensek kijelölését. Ezért már most tudnám javasolni bizottságainknak, hogy próbáljanak fokozatosan alkalmazkodni ehhez az új követelményhez, és esetleg beszéljék rá azokat a doktori cselekmény előtt álló kollégákat, akik az ő területükhöz tartoznak, hogy mutassák be önmagukat és vázlatosan tudományos anyagukat is a bizottság előtt.

A másik, ami fontos lenne, hogy tűzzenek ezek a bizottságok nagyobb, a saját tudományterületükhöz tartozó, esetleg interdiszciplináris, a társadalom szempontjából releváns tudományos kérdéseket időnként napirendre, és vitassák meg azokat. Talán ezzel is hozzá tudnának járulni ahhoz, hogy mi, kémikusok egy kicsit jobban megjelenjünk a társadalom színe előtt.

Ezek után tekintsük át a munkabizottságokat, amelyekből szerencsére sok van. A 6. táblázatból látszik, hogy jelenleg összesen 45 munkabizottságunk van, és az is látható, hogy ezek mely bizottságainkhoz tartoznak (két munkabizottságunk két bizottsághoz is tartozik, hogy melyik ez a két bizottság, az majd kiderül a 14. táblázatból).

# 6. táblázat

A munkabizottságok és a tudományos rendezvények megoszlása bizottságok szerint

Bizottság	Munkabizottságok száma <sup>a</sup>	Tudományos ülések száma <sup>b</sup>
Analitikai Kémiai	7 + 1	87
Élelmiszertudományi Komplex	6 + 2	68 <sup>c</sup>
Fizikai Kémiai és Szervetlen Kémiai	8	98
Makromolekuláris Kémiai	3	19 <sup>d</sup>
Műszaki Kémiai	6 + 1	42
Radiokémiai	3	25
Szerves Kémiai	10	50 <sup>d</sup>
Összesen:	45	389

<sup>a</sup> Az Élelmiszertudományi Komplex Bizottságnak 1-1 munkabizottsága közös az Analitikai és a Műszaki Kémiai Bizottsággal.

<sup>b</sup> Bizottsági és munkabizottsági ülések, hazai és nemzetközi konferenciák, kandidátusi és doktori anyagok bemutatása együttesen.

<sup>c</sup> Ebből 22 a Magyar Élelmiszertudományi Egyesülettel közösen.

<sup>d</sup> Ebből 1 az IUPAC 1991-es kongresszusának szekciója.

A táblázat 3. oszlopa mutatja, hogy munkabizottságaink összesen hány tudományosnak nevezhető ülést tartottak. Ebben benne vannak az egynapos ülések, ahol esetleg csak egyetlen előadás hangzott el, de ugyanígy egynek vettem, ha valahol kétnapos ülést tartottak, ahol esetleg tíz előadás hangzott el, vagy esetleg szerveztek egy konferenciát. Tehát minden alkalmat, amikor a munkabizottság tudományos kérdések megvitatására összeült, egynek véve, látható, hogy mely területen milyen intenzív szakmai élet folyt. Látható végül a bruttó szám, 389, ami bár biztosan kisebb, mint a valóság, mert a beérkezett adatok az osztálytitkárság legjobb igyekezte ellenére is hiánysak, már így is impozáns szakmai tevékenységet mutat a kémia területén. Ha figyelembe vesszük azt, hogy ezek között olyan események is vannak, ahol 8-10 előadás is elhangzott, és inkább azok a ritkábbak, ahol csak egyetlenegy, nyugodtan mondhatjuk, hogy a tényleges tudományos előadások, a megvitatott témák száma 1000 és 2000 között volt az utóbbi 3 évben (1990--92). Ez az adat megnyugtathat bennünket abban a tekintetben, hogy minden nehézség ellenére aktív kémiai tudományos élet van Magyarországon.



7. táblázat

## Analitikai Kémiai Bizottság

Munkabizottság	Előadózás 1 napos	Előadózás többnapos	Külföldi előadás	Hazai konferencia	Nemzetközi konferencia	Védés
Automatikus elemzési	7	—	1	2	—	—
Elektroanalitikai	3	—	1	—	1	6
Élelmiszeranalitikai	3	—	—	4	2	—
Kromatográfiás	10	—	4	2	1	1
Radioanalitikai	3	1	—	2	—	1
Spektrokémiai	8	5	7	3	1	2
Szerves- és gyógyszer- analitikai	6	—	—	4	1	3
Termoanalitikai	6	3	—	—	1	4

8. táblázat

## Élelmiszertudományi Komplex Bizottság

Munkabizottság	Előadózás 1 napos	Külföldi előadás	Hazai konferencia	Nemzetközi konferencia
Biomérnöki	3	3	1	3
Élelmiszer- analitikai	3	—	4	2
Élelmiszer- mikrobiológiai	6	—	—	—
Fehérjekémiai	2	2	—	2
Lipidkémiai	2	—	22*	4
Mikroelem	—	—	—	3
Poliszacharid	2	—	—	—
Táplálkozás- tudományi	4	—	1	4

\*A Magyar Élelmiszertudományi Egyesülettel közös rendezvények.

A munkabizottságok többnapos üléseket, valamint kandidátusi és doktori házivédéseket nem tartottak.

A 7--13. táblázatok -- bizottságok szerint csoportosítva -- külön-külön, részletesen mutatják be munkabizottságaink tevékenységét. Ezeket az adatokat részletesen már nem kívánom értékelni, mindenki nyilvánvalóan azt a munkabizottságot fogja kikeresni, amelyikhez ő tartozik, vagy amelyik őt elsősorban érdekli, és felmérheti, mennyire volt aktív a munkabizottsága a többiekéhez képest. Biztosan lesznek olyanok, akik büszkén nézik ezeket a számokat, és

9. táblázat

Fizikai Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság

Munkabizottság	Előadódülés 1 napos	Előadódülés többnapos	Külföldi előadás	Hazai konferencia	Nemzetközi konferencia	Védés
Anyag- és molekula- szerkezeti	22	—	14	5	8	4
Elektrokémiai	9	—	5	—	—	2
Katalízis	2	3	3	—	1	3
Kolloidkémiai	2	6	2	1	—	3
Koordinációs kémiai	8	—	1	3	2	6
Reakciókinetikai és fotokémiai	1	4	4	—	—	5
Szervetlen és fém- organikus kémiai	7	—	5	—	—	—
Szilárdtestkémiai	5	1	2	—	1	2

10. táblázat

Makromolekuláris Kémiai Bizottság

Munkabizottság	Előadódülés 1 napos	Külföldi előadások	Nemzetközi konferencia
Műanyagfizikai	4	7	—
Műanyagkémiai	5	5	1
Természetes polimerek	3	1	—

A munkabizottságok többnapos előadódüléseket, hazai konferenciákat, valamint kandidátusi vagy doktori házi védéseket nem szerveztek.

11. táblázat

Radiokémiai Bizottság

Munkabizottság	Előadódülés 1 napos	Külföldi előadás	Nemzetközi konferencia	Védés
Izotópalkalmazási	3	—	—	—
Izotóptechnikai	5	—	—	—
Sugárhatáskémiai	11	5	1	4

A munkabizottságok többnapos előadódüléseket, valamint hazai konferenciákat nem szerveztek.

12. táblázat

## Műszaki Kémiai Bizottság

Munkabizottság	Előadódülés 1 napos	Előadódülés többnapos	Külföldi előadás	Hazai konferencia	Nemzetközi konferencia
Biomérnöki	3	—	3	1	3
Kémiai technológiai és környezetvédelmi	4	1	—	1	—
Kőolaj- és szénkémiái	3	—	—	1	—
Szilikátkémiái	5	1	2	—	2
Vegyipari gépészeti	4	—	—	—	6
Vegyipari műveleti	4	—	—	—	2
Vegyipari rendszer- technikai	2	—	—	—	—

13. táblázat

## Szerves Kémiai Bizottság

Munkabizottság	Előadódülés	Külföldi előadás	Nemzetközi konferencia	Védés
Alkaloidkémiái	3	—	—	4
Antibiotikum- kémiái	3	—	—	—
Bioorganikus kémiái	3	—	—	3
Elméleti szerves- kémiái	3	—	—	2
Flavonoidkémiái	5	—	1	2
Heterociklusos kémiái	3	—	—	2
Peptidkémiái	3	—	—	2
Szénhidrátkémiái	3	11*	—	3
Szteroidkémiái	3	—	1	2
Terpenoidkémiái	4	—	—	2

A munkabizottságok többnapos üléseket, valamint hazai konferenciákat nem szerveztek

\*A Szénhidrátkémiái Munkabizottság minden tudományos ülésére hív külföldi vendégeket, ezen ülések nyelve angol.

biztosan lesznek olyanok, akik kevésbé. Megmondom őszintén: abban, hogy ezeket a számokat közreadom, az is vezérelt, hogy elősegítsem ezt az önkritikát.

Hogyan tovább a munkabizottságokkal? Mi volt a munkabizottságok feladata és milyen feladatok várhatók a jövőben?

Azt, hogy mi volt és mi ma is a munkabizottságok feladata, jól tudjuk. Ezt a feladatot -- hogy ugyanis a hazai tudományos élet igazi mértékadó fórumai legyenek -- az elmúlt években, évtizedekben kitűnően teljesítették. Egy-két kivételtől eltekintve, ahol csak szerényebb munka folyt, tulajdonképpen mindegyik munkabizottságunk jól megtalálta a helyét, és nagyon fontos szerepet töltött be abban, hogy Magyarországon színvonalas kémiai szakmai élet alakult ki. Itt lehetett az eredményeket kötetlenül megvitatni, itt kaptak kritikát, ötleteket az előadók. Ezt rendkívül jelentős eredménynek tarthatjuk.

Az élet persze fejlődik, változik, és új problémák jelentkeznek és jelentkeztek is már az elmúlt egy-két évben. Az egyik ilyen, ami konkrétan ugyan még nem jelentkezik, de már itt áll a kapuban, ez a kandidátusi fokozat megszűnése. Eddig tudniillik elfogadott és eléggé általános volt, hogy a kandidátusi "házi" védések egy jelentős részét munkabizottságok előtt tartották meg, ami az egyik legszínvonalasabb része volt a munkabizottsági tevékenységnek.

Fontos és jó lenne, ha munkabizottságaink el tudnák érni azt (és itt most az egyetemen dolgozó kollégákat szeretném elsősorban megkérni arra, hogy nyújtsanak segítséget), hogy a kandidátusi fokozat helyett belépő úgyszemint Ph.D.-re pályázók nagy százaléka továbbra is igényelné anyagának akadémiai munkabizottság előtti megvitatását, és az ne csak viszonylag szűkebb körben az egyetemen belül kerüljön bemutatásra. Úgy érzem, hogy ez nem csorbítaná az egyetemek autonómiáját, tekintélyét, hiszen a munkabizottságok tagságának nagyobbik hányada amúgy is egyetemi oktató, és ennek a szokásnak fenntartása mindenképpen egészségesen járulna hozzá szakmai életünk színvonalának emeléséhez.

Egy másik probléma azonban már az utóbbi egy-két évben is jelentkezett. Számos munkabizottságunk dolgozott úgy, hogy elvonult valahová másfél-két napra, ahol telefon és egyéb zavaró tényezők kikapcsolása folytán, tényleg a szakmának szentelhetette az időt. Ezeknél az összejöveteleknél még a közös ebéd, a közös vacsora is nagyon fontos volt, mert itt újabb, részben szakmai, részben pedig a kollegiális kapcsolatot érintő kérdéseket lehet megbeszélni. Ezek a nagyon termékeny másfél-két napos ülések az akadémiai üdülők helyzetének drasztikus megváltozásával, a szálláslehetőségek rendkívüli megdrágulásával mára sajnos nagyon nehezzé váltak.



Az Akadémia ma szegény, és ahogy nézem, az elkövetkezendő években valószínűleg még szegényebb lesz. Munkabizottságaink ezért e tekintetben nem várhatják az Osztály vagy az Akadémia nagyvonalú segítségét, ezt nem fogjuk tudni megadni. Itt én a megoldást inkább abban látom, hogy ezeket a költségeket valamilyen módon az OTKA-pályázatokba kell beépíteni. Hiszen ha az OTKA-pénzek nagyságrendjét nézzük, ahol egy-egy témára a kutató mégiscsak kap évente általában néhány százezer forintot, akkor emellett az az 5-10 ezer forint, amit egy ilyen munkabizottsági ülésre mondjuk egy évben egyszer ki kell adnia, elviselhető. Úgy érzem, hogy ma itt van a megoldás.

Milyen új feladatokat látok a munkabizottságok előtt?

Úgy vélem, lényeges új feladata lesz a munkabizottságoknak az, hogy kritikailag értékeljék és időnként állást is foglaljanak bizonyos kutatási témák időszerűsége, eredményessége vonatkozásában. Ezt azért érzem fontosnak, és az elkövetkezendő években egyre fontosabbnak, mert mint az már beszámolómban első részéből is kitűnt, a kutatási eredmények értékelésének súlya növekszik. Ezt a kritikai értékelést egyre inkább számon fogják kérni tőlünk. Pénzt kapunk arra, hogy műveljük a tudományt, és jogosan kérdezik meg, hogy ezért a pénzért mit csináltunk.

Jó volna, ha munkabizottságaink fokozatosan megpróbálnának egy-egy témakörben olyan jellegű üléseket is szervezni, amelyek lezárásaként állást foglalnának, hogy a bemutatott munkákban mi az értékes vagy esetleg kevésbé színvonalas, milyen irányba volna kívánatos tovább haladni stb. Ez nagyban segítené nemcsak az egyes kutatók, kutatócsoportok további munkáját, hanem a kutatócsoportoknak néhány év múlva megint csak szükségessé váló értékelését. Biztos vagyok benne, hogy ez a feladat nemcsak az akadémiai kutatóhálózatra nézve jön el, hanem az egyetemeken is időszerű lesz.

Ciklusváltás előtt állunk. Nyilvánvalóan a munkabizottságoknak is meg kell újulniuk. Erre is valamilyen mechanizmust kell kidolgoznunk.

Elképzelésem -- amit természetesen még részletesebben ki kell munkálni -- az, hogy az elnök és titkár vezetésével, a munkabizottság néhány meghatározó tagja új személyeket jelölnének azok közül, akik állandó meghívottként, aktívan részt vettek eddig is a munkában, vagy akiről tudják, hogy újabban fontos eredményeket értek el. Ezek a nevek, valamint a régi munkabizottsági nevek felkerülnének egy közös listára, majd titkos szavazással a tagok és a meghívottak együtt kiválasztanák azokat, akik a következő hároméves ciklusban lennének tagjai a munkabizottságoknak. Ez a mechanizmus biztosítaná egyrészt a munkabizottsági tagság zömének folytonosságát, de ugyanakkor a megújulást is.

Az új munkabizottság végül titkos szavazással választaná meg elnökét, és az elnök kérné maga mellé a titkárt. Nem szabnék semmiféle határt tekintetben, hogy ki hányszor lehet tagja egy munkabizottságnak vagy hányszor lehet elnöke. Ezek olyan pozíciók, ahol nem kívánatos a mechanikus rotáció.

Ezzel elérkeztem beszámolóm utolsó részéhez, az Osztály bizottsági és munkabizottsági hálózatának struktúrájához.

A bizottsági hálózat 1970 óta, tehát 23 éve változatlan. Ezalatt bizony sok minden történt a tudományban, és ezért fel kell vetnem a kérdést, marad-e ez így változatlanul vagy változtassunk rajta. A következőkben megfogalmazott kérdéseimet nem javaslatoknak szánom, hanem most még csak gondolatébresztőknek, de ezek a kérdések biztosan olyanok, amelyekkel a közeljövőben foglalkozunk kell.

Az első, hogy indokolt-e független bizottságként fenntartani a csak három munkabizottságot magába foglaló Radiokémiai Bizottságot. Egyáltalán független tudományág a radiokémia? Nem csak ugyanolyan ága-e a fizikai kémiának, mint mondjuk az elektrokémia?

Ezen a területen jelentős változások mentek végbe. Egyrészt megnőtt energetikai rendszerünkben az atomenergia szerepe (ennek következtében új feladatok jelentek meg), másrészt kifejlődtek új, magkémiai jelenségeken alapuló vizsgálati módszerek. Ezzel párhuzamosan -- környezet- és egészségvédelmi okok miatt -- erősödött az ellenérzés e tudományterület iránt. Itt, úgy érzem, teendőinket alaposan át kell gondolnunk.

Egy másik kérdés: hogyan lehet az, hogy nem jelenik meg bizottsági hálózatunkban (legalább az elnevezés szintjén!) az anyagtudomány, a material science, az az irányzat, amely ma a kémiának egyik legfontosabb ága?

Itt zavart okoz az, hogy a magyar anyagtudomány elnevezés eléggé szerencsétlen. Az angol különbséget tesz a matter, az elvont anyag és a material, mint például a szerkezeti anyagok, műanyagok stb. között, míg nekünk mind a kettőre csak ugyanaz az egy szavunk van. Véleményem szerint pl. a makromolekuláris (műanyag) kémia az anyagtudománynak egyik ága. Elképzelhetőnek tartanám, hogy legyen egy anyagtudományi bizottságunk, amelybe beletartozik pl. a makromolekuláris kémia, a szilikátkémia és a szilárdtestkémia is. De más felállások is lehetségesek.

Fontos volna, hogy egyértelműen deklaráljuk, az anyagtudománynak legalábbis egy része hozzánk, kémikusokhoz tartozik. Sajnos, ennek az elektrokémikához kötődő, valójában erősen kémiai irányzatát a fizikusok már kisajátították. Itt utalnék arra a bevezetésben már említett érzésemre, hogy sok szempontból a kémia segédtudománnyá válik.

A szerves kémia nagyon jól definiálható tudomány, az oktatásban, a kutatásban, az iparban és mindenhol egyaránt. Őszintén bevallom azonban, hogy személy szerint én, aki fémorganikus homogén katalízissel foglalkozom, nem tudom, hogy most tulajdonképpen szerves kémikus, szervetlen kémikus, koordinációs kémikus vagy esetleg fizikokémikus vagyok-e (mert reakciókinetikát meg egyensúlyokat is szoktunk mérni), és ezért tulajdonképpen hova tartozom. Úgy érzem, hogy molekuláris kémiát művelek, és ezért nem látok lényeges különbséget — mondjuk — a koordinációs kémia és a szerves kémia között. Nyilvánvaló azonban számomra, hogy a szerves kémiát nem olvaszthatjuk bele a molekuláris kémiába, mert ez erősen sértené hagyományainkat és valószínűleg kezelhetetlenül nagy tudományterületet eredményezne.

Persze az sem igazán logikus, hogy miért tartozik a fémorganikus kémia és a koordinációs kémia a fizikai kémiához? Ezek az ellentmondások mutatják, hogy valójában a kémia egységes, összefüggő tudomány.

Nézzük meg végül, vannak-e teendőink a munkabizottsági hálózatunkban!

Munkabizottságaink száma kb. 30 éve egyenletesen növekszik, így jutottunk el a mai 45-ig (lásd a 14. táblázatot). Új munkabizottságot alakítani persze általában viszonylag könnyű, olyan régi munkabizottságokat, amelyeknek szerepe csökkent, megszüntetni viszont (emberileg érthető okok miatt) nagyon nehéz.

Itt szeretném felhívni azoknak a figyelmét, akik olyan területen dolgoznak, amelynek a jelentősége az elmúlt években csökkent és várhatóan tovább csökken, hogy ne tekintsék tragédiának azt, ha egy ilyen munkabizottság esetleg beleolvad egy másik munkabizottságba, azzal egyesül, vagy esetleg megszűnik az érdeklődés hiánya miatt. A tudomány fejlődése az ilyen változásokat elkerülhetetlenné teszi, ez nem jelent szégyent vagy bukást. Különbösen is, a munkabizottságok pozíciót, az elnöki és titkári tisztség privilégiumokat, hatalmat sohasem jelentett, mindig csak szolgálatot.

Nem kívánom itt most konkrétan érinteni azokat a munkabizottságokat, amelyek felett lassan eljár (eljárt) az idő, úgy érzem, ennek megítélése olyan részletes elemzést és szakismeretet igényelne, ami nem lehet része egy általános áttekintést nyújtani hivatott osztályelnöki beszámolóknak. Inkább néhány olyan hiányosságra szeretném felhívni a figyelmet, ahol véleményem szerint nem tartunk lépést a tudomány fejlődésével.

Első kérdésem: hogyan lehetséges az, hogy nincs környezeti kémiai munkabizottságunk? Van ugyan egy kémiai technológiai és környezetvédelmi munkabizottságunk, de ez valami egészen más. A környezettudományon belül a kémia szerepe óriási, ezért ezt a területet nem szabad teljesen átengedni a föld-

14. táblázat

A Kémiai Osztály munkabizottsági hálózatának jelenlegi felépítése

Analitikai	Élelmiszer- tudományi Komplex	Műszaki Kémiai	Makro- molekuláris Kémiai	Fizikai Kémiai és Szervetlen- kémiai	Radio- kémiai	Szerves Kémiai
B i z o t t s á g						
Automatikus elemzési	Biomérnöki		Műanyag- fizikai	Anyag- és molekula- szerkezeti	Izotóp- alkalmazási	Alkaloid- kémiai
Élelmiszer	analitikai	Kémiai tech- nológiai és környezet- védelmi	Műanyag- kémiai	Elektro- kémiai	Izotóp- technikai	Anti- biotikum- kémiai
Elektro- analitikai	Mikro- biológiai	Kőolaj és szénkémiai	Természetes polimerek	Katalízis	Sugárhatás- kémiai	Bioorganikus kémiai
Kromato- gráfiai	Fehérje- kémiai	Szilikát- kémiai		Kolloid- kémiai		Elméleti szerves- kémiai
Radio- analitikai	Lipid- kémiai	Vegyipari gépeszeti		Koordinációs kémiai		Flavonoid kémiai
Spektro- kémiai	Mikroelem	Vegyipari műveleti		Reakciókine- tikai és fotokémiai		Heterociklu- sos kémiai
Szerves és gyógyszer- analitikai	Poliszacharid	Vegyipari rendszer- technikai		Szervetlen és fémorganikus kémiai		Peptid- kémiai
Termo- analitikai	Táplálkozás- tudományi			Szilárdtest- kémiai		Szénhidrát- kémiai
						Szteroid- kémiai
						Terpenoid- kémiai

tudományoknak. Jelenleg ugyanis jól látható egy ilyen irányú fejlődés. Nagy szükségét érzem ezért egy környezeti kémiai munkabizottságnak.

Ugyancsak hiányolom, hogy az orvostudományokhoz kapcsolódó klinikai és medicinális kémiának nincs képviselője az osztályon belül. Most már évek óta folyik egy interdiszciplináris klinikai kémiai munkabizottság szervezése az orvostudományi osztállyal együttesen, de valahogy még mindig nem ért révbbe.



Ez is nagyon fontos volna. Hiszen már az is nagy veszteség, hogy a biokémiát a biológusok tekintik kizárólagos sajátjuknak. Ott már megint a kémiának csak a segédtudomány szerepe jutott.

És végül nem látom igazán, hogy hol van az elméleti, a matematikai kémia, a molekulamodellezés, a molekulamechanika, amelyek szerepe egyre nagyobb. Nem arra a matematikára gondolok, amelynek kémiai alkalmazása igen erősen jelentkezik a műszaki kémiában, hanem az elméleti kémia mögött álló matematikára, számítástechnikára, ahol ma már ott tartunk, hogy hipotetikus molekulák szerkezetét, stabilitását tudjuk számítani, és hamarosan egyszerűbb kémiai reakcióutakat meg fogunk tudni jósolni. Elképzelhető, hogy idővel a komputer mellett egyszerűbb lesz elvégezni a számítást, mint a laborasztal mellett a kísérletet. Ez a fejlődés elkerülhetetlen. Habár az, hogy végül nem lesz szükség laboratóriumokra, még igen messze van, és talán nem is jön el soha, akkor is úgy érzem, hogy itt valami fontos hiányzik.

Jól tükrözi ezt a hiányosságunkat, hogy Ladik Jánost, aki amíg Magyarországon dolgozott, a Katalízis Munkabizottság munkájában vett részt, most nem a Kémiai, hanem a Matematikai és Fizikai Osztály választotta meg külső tagjává.

Kedves Kollégáim!

Időmet elhasználtam. Az a kérésem, hogy az utolsó percekben itt elhangzottakat mindenki gondolatébresztőnek fogja fel. Örülnék bármiféle megjegyzésnek. Nem most, mert erre sajnos nincs időnk -- sok munka áll még előttünk a mai napon --, de bármikor, bárkinek szívesen állok ezekben a kérdésekben rendelkezésére. Egy célunk van csak, hogy jól működjék a magyar kémiai tudomány.

Köszönöm figyelmüket.

# A KOLLOIDKÉMIA ÚJ KUTATÁSI EREDMÉNYEINEK ALKALMAZÁSA A KŐOLAJTERMELÉSBEN ÉS A KÖRNYEZETVÉDELEMBEN

DÉKÁNY IMRE, BALÁZS JÁNOS

(JATE Kolloidkémiai Tanszéke, 6720 Szeged, Aradi V. t.)

PUSKÁS SÁNDOR

(MOL RT. Műszaki Fejlesztési Igazgatóság, 5000 Szolnok, Pf. 86.)

## Bevezetés

A gazdasági élet két lényeges területén, az energiatermelésben (kőolajtermelés és -feldolgozás) és környezetvédelemben (talajok szennyezése) mutatjuk be a különböző fázisok találkozásakor keletkező diszperz rendszerekre (pl. emulziók, szuszpenziók és szolok) vonatkozó legújabb kutatási eredmények gyakorlati alkalmazását.

A kolloid diszperz rendszerek stabilitása és ennek megfelelően gyakorlati kezelése alapvetően a részecske felületén kialakult határréteg-szerkezet tulajdonságainak ismeretén alapul. Ennek megfelelően a folyadék/folyadék és a folyadék/szilárd határfelület tulajdonságai, a kialakult adszorpciós réteg összetétele és vastagsága meghatározza a részecskék közötti kölcsönhatásokat, vagyis a diszperz rendszer kinetikai állandóságát.

Az olaj/víz határfelület ismerete a kőolaj kitermelése és feldolgozása szempontjából fontos. A kutatások azt igazolták, hogy a kőolajban található természetes felületaktív anyagok mennyiségének és összetételének ismerete meghatározza az olajkutak kezelését, a feltörő kőolajemulzió destabilizálását, az emulzióbontó rendszer technológiai vezérlését. Megfelelő természetes és szintetikus felületaktív anyagok adagolásával növelni lehet — az utóbbi időben egyre nagyobb víztartalmú — fluidumok kitermelését is. A tárolóréteg szerkezetének, porozitásának megismerése mellett lényeges feladat a nedvesedési, vagyis a szilárd/folyadék határfelületi kölcsönhatások egzakt minősítése.

A talajok környezetvédelmét tekintve a vizes közegből történő adszorpciós folyamatok a legfontosabbak. Így például a különböző, környezetre káros szerves anyagok (mosószeres, növényvédőszeres, szénhidrogének) adszorpciója,

ill. deszorpciója meghatározza a talaj szennyezettségét. Ezen szorpciós folyamatok elemzése alapján megadhatjuk az egyes talajkomponensek (pl. agyag-ásványok) reakcióit felületaktív anyagokkal és egyéb környezetre káros szerves anyagokkal.

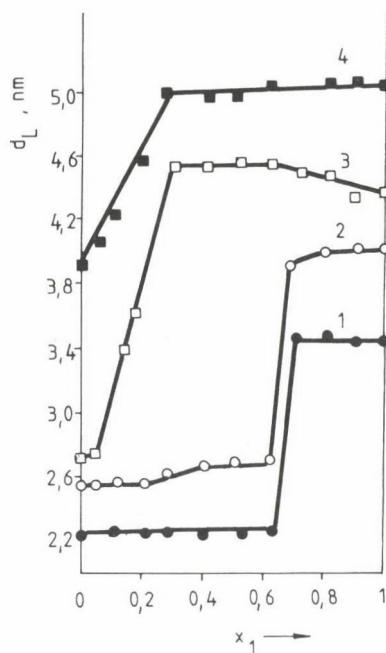
Minősítő módszereket dolgoztunk ki az agyagásvány-szervesanyag kölcsönhatás jellemzésére és szennyezettség hatására a talaj szerkezetében bekövetkező változások mérésére.

## 1. A tárolókőzet felületi tulajdonságainak minősítése

A nyersolajat a tárolórétégből kell a felszínre hozni, amely feladat megköveteli egyrészt a porózus szerkezetű kőzet felületi tulajdonságainak megismerését, másrészt a felülettel érintkező kőolaj, ill. kőolajemulzió összetett szerkezetének elemzését és nedvesítő hatásának ismeretét. A tárolókőzet lényegében különböző ásványokból álló koherens rendszer, amelynek jelentős része homokkőből, karbonátos kőzetekből áll, de 10-15%-ban tartalmazhat agyagásványokat és a porózus kőzet felületéhez kötött nagy molekula-tömegű szerves anyagokat. A tárolórétegekben lévő szénhidrogének elegyei adszorbeálódnak a rendkívül eltérő tulajdonságú ásványok felületén, és ezért a szilárd/folyadék határfelületi kölcsönhatások ismerete alapvetően fontos a kőolajkiszorítási technológiák kimunkálása szempontjából /1/.

Kitüntetett szerepe van a tárolókőzetben gyakran előforduló agyagásványoknak, mivel fajlagos felületük  $700-800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , amely érték a többi alkotóhoz képest egy-két nagyságrenddel nagyobb. Másképp fogalmazva a tárolókőzetben lévő lamellás szerkezetű rétegszilikátok (pl. szmektitok) felülethányada lényegesen nagyobb, mint a nagy tömegben lévő kis fajlagos felületű homokkő, márgaé vagy a karbonátos kőzeteké. Ezen rétegszilikátok nagy belső felületekkel rendelkeznek, amelyek ún. interlamelláris adszorpció révén jelentős mennyiségű vizet képesek megkötni, ha felületük hidrofil, de jelentős szénhidrogén retenciót okoznak, ha felületük hidrofób /2–5/. Az agyagásványok a tárolókőzetben többnyire hidrofób karakterűek, mivel a nyersolajjal való kölcsönhatás folytán a természetes felületaktív anyagok (aszfaltének, maltének) kiválóan adszorbeálódnak a szilikátfelületeken /6/.

Ezen hidrofób lamellák szerves folyadékokban (pl. szénhidrogén-elegyekben) az interlamelláris adszorpció miatt expandálnak (duzzadnak), és ezért jelentős mennyiségű alacsony molekula-tömegű szénhidrogént is adszorbeálnak. Az adszorpció mértéke a szénhidrogén elegy aromás/alifás arányától jelentősen függ. Az 1. ábra az említett effektus modellkísérletének eredményeit mutatja be.

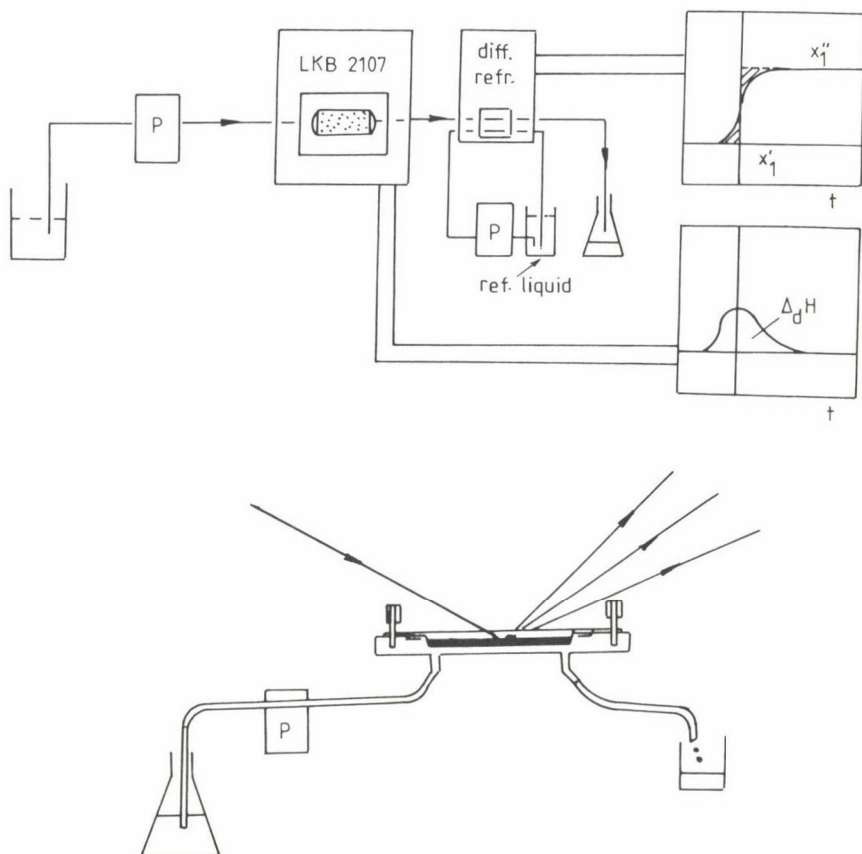


1. ábra. A különböző hidrofobitású rétegszilikátok bázislap-távolságának változása benzol(1)-n-heptán (2) elegyekben. (●)  $n_C = 12$ , (○)  $n_C = 16$ , (△)  $n_C = 18$ , (▲)  $n_C = 32$  szénhidrogénszámú organofil ásvány

Az ábrából kitűnik, hogy heptánban nem észlelhető duzzadás, ill. interlamelláris szénhidrogén-adszorpció. Az aromás komponens (benzol) mennyiségének növelésével azonban ugrásszerűen expandálnak a rétegek. Az expanziót jelentő összetétel függ a felületi hidrofobitástól, ami azt jelenti, hogy a nagyobb szénatomszámú hidrofobizáló komponensek jelenléte elősegíti azt, hogy már alifás komponensekben dús elegyekben is bekövetkezzen a duzzadás. A modellkísérlet gyakorlati jelentősége abban áll, hogy alifás komponensekben dús agyagásványokat is tartalmazó tárolóközetekben nincs lehetőség az interlamelláris terekben elzáródott szénhidrogének kinyerésére. Aromás komponensek bevitelével viszont — az expanzió folytán — átjárhatóvá válnak azok a térrészek is, amelyek bezárva tartották a nyersolajat.

Természetesen ezen kölcsönhatások kvantitatív módon csak akkor elemezhetők, ha az interlamelláris expanzióval párhuzamosan mérjük az adszorbeált (deszorbeált) szénhidrogén mennyiségét áramló rendszerben, és mikrokaloriméterben regisztráljuk a szénhidrogén-kiszorítást jellemző entalpiaváltozást





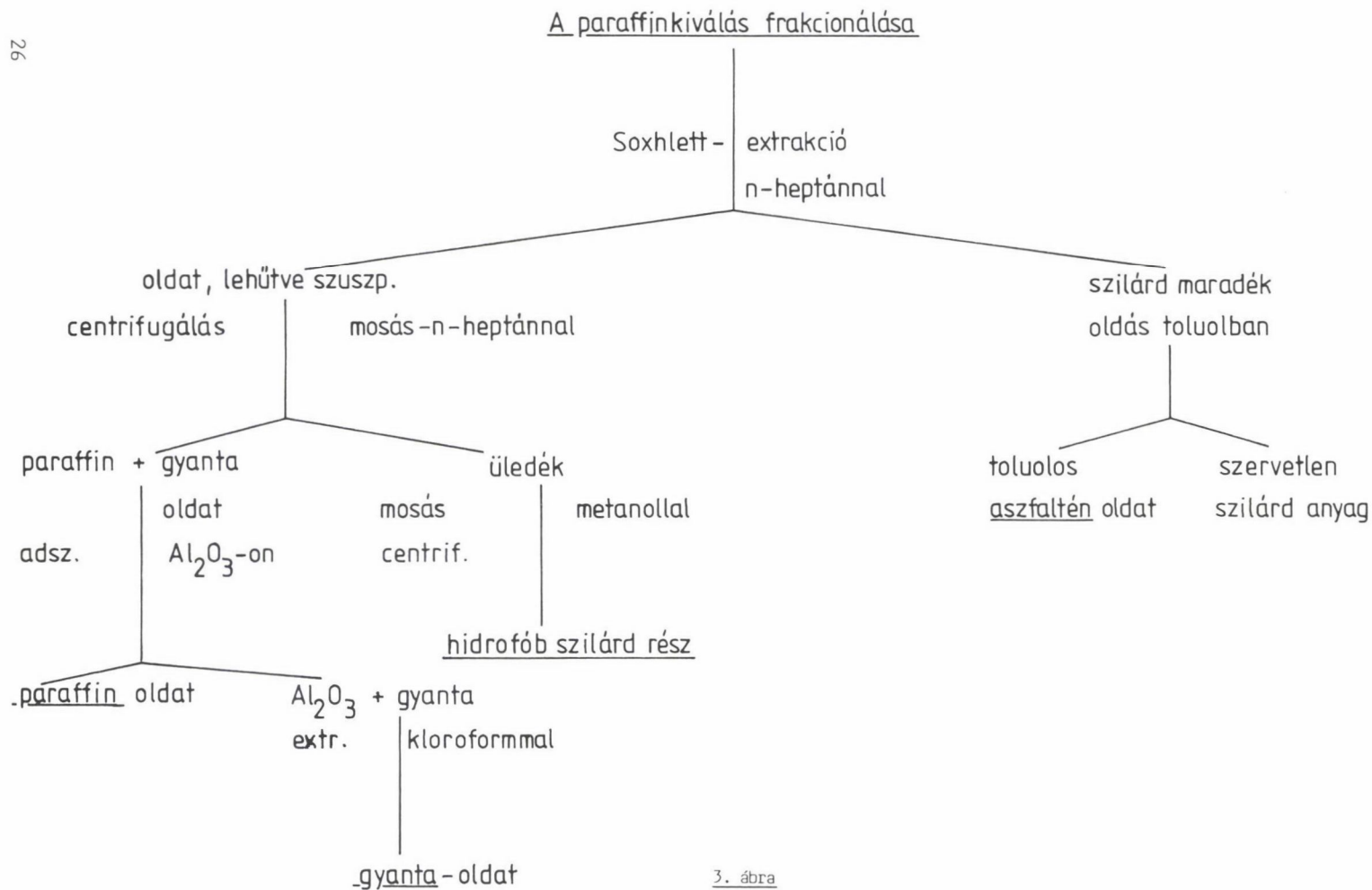
2. ábra. Az adszorpció, a mikrokalorimetria és a röntgendiffrakció együttes alkalmazása a szilárd/folyadék határfelületi kölcsönhatások jellemzésére lamellás szerkező adszorbenseken

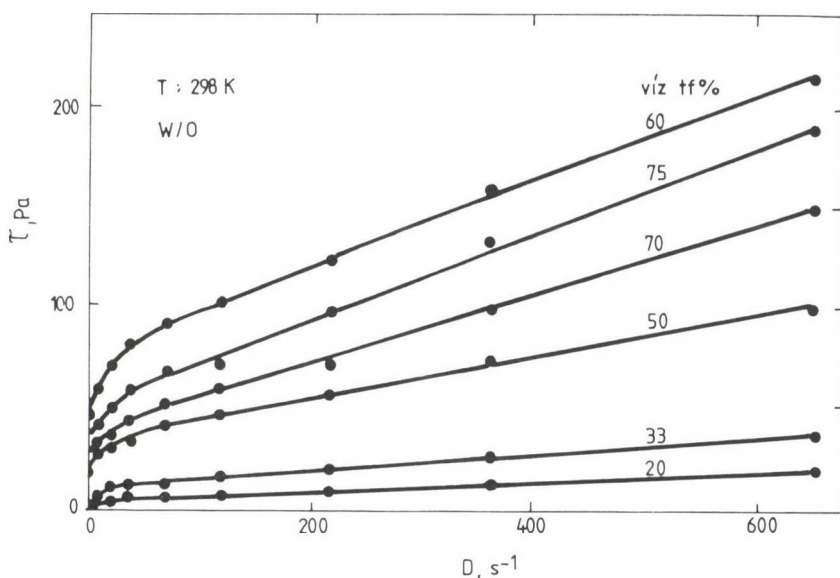
is. Egy ilyen mérőrendszer vázlatát a 2. ábrán láthatjuk. A folyadékelegyet a mikrokaloriméter mérőcellájába vezetjük, ahol az adott adszorbensen (fűró-magmintán) megtörténik a szénhidrogén felületi kiszorítása. A deszorpciót kísérő koncentrációváltozást differenciál refraktométerrel regisztráljuk.

Ugyanezen elegyet a röntgendiffraktométer mintatartóján átvezetve — amelyben az azonos adszorbenst helyeztük el — a röntgenfelvételtől követhetjük az interlamelláris expanziót vagy kontrakciót.

## 2. A nyersolaj minősítése, reológiai tulajdonságai

A tárolóközettel érintkező rétegtartalom lehet földgázt is tartalmazó nyersolaj vagy v/o típusú emulzió. Az olajban a víz stabilizálását a szén-



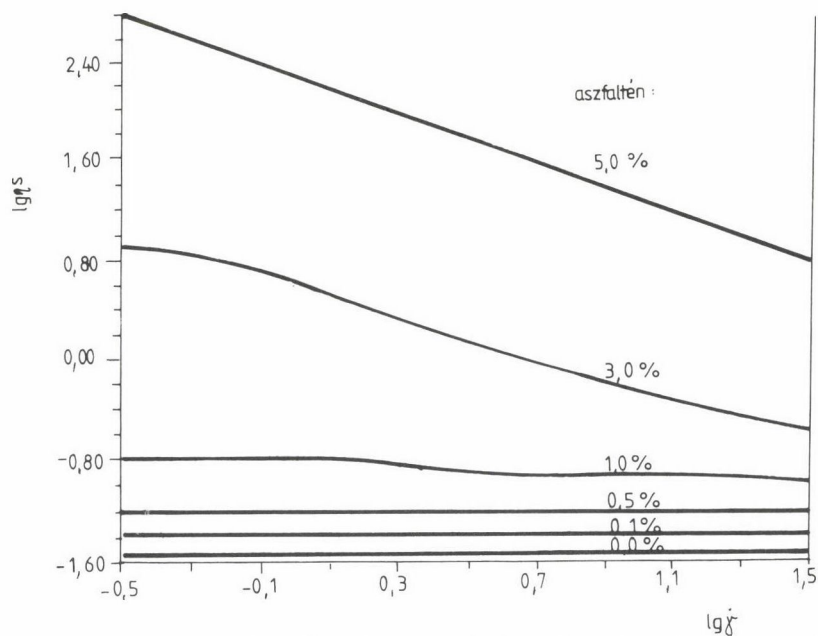


4. ábra. Nyersolajemulziók folyásgörbéinek bemutatása különböző víztartalom mellett

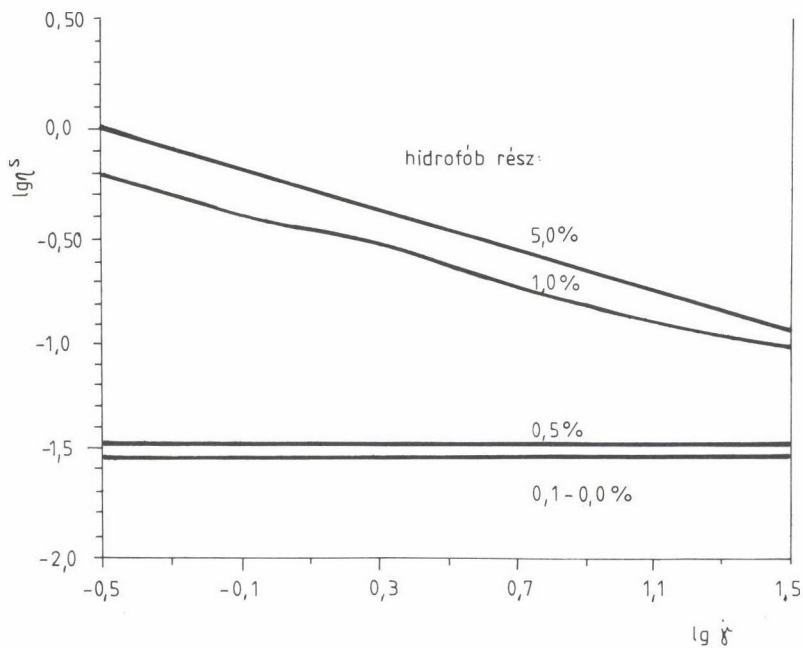
hidrogénben oldott természetes felületaktív anyagok (aszfaltének, maltének, petrolének, hidrofób szilárd anyagok) biztosítják. A stabilizáló komponensek mennyiségének ismerete jelentősen befolyásolja a kőolajemulzió áramlási tulajdonságait, amely a kitermelés és az üzemi feldolgozás (emulzióbontás, szállítás) vonatkozásában alapvetően fontos.

Az algyői mezőben a jelentős mennyiségű felületaktív komponenst (aszfaltént, gyantákat) tartalmazó, paraffinbázisú nyersolajokat rendszerint vízzel, ill. vizes oldatokkal szorítják ki a rétegből, így közvetlenül emulzió formájában kerül a felszínre, ami számos kitermelési probléma forrása. Az emulzió keletkezése növeli a rendszer viszkozitását, mozgási ellenállását, nehezíti a gáz--olaj--víz--szilárd anyagok elválasztását.

A nyersolajok kolloidfrakcióit, ill. a belőle keletkező paraffinkiválásokat (aszfaltén, ganta, szilárd hidrofób frakció) kipreparálhatjuk (3. ábra). Ha szénhidrogén elegyből, rétegvízből és a fenti komponensekből emulziót készítünk, egyértelműen bizonyítható azok felületaktivitása, emulzióképző képessége. Ebből következik, hogy az algyői átlagolaj rétegvízzel stabilis v/o emulziókat képez, melyek mozgási ellenállása és plasztikus viszkozitása gyorsan nő a víztartalommal (4. ábra) /7/.

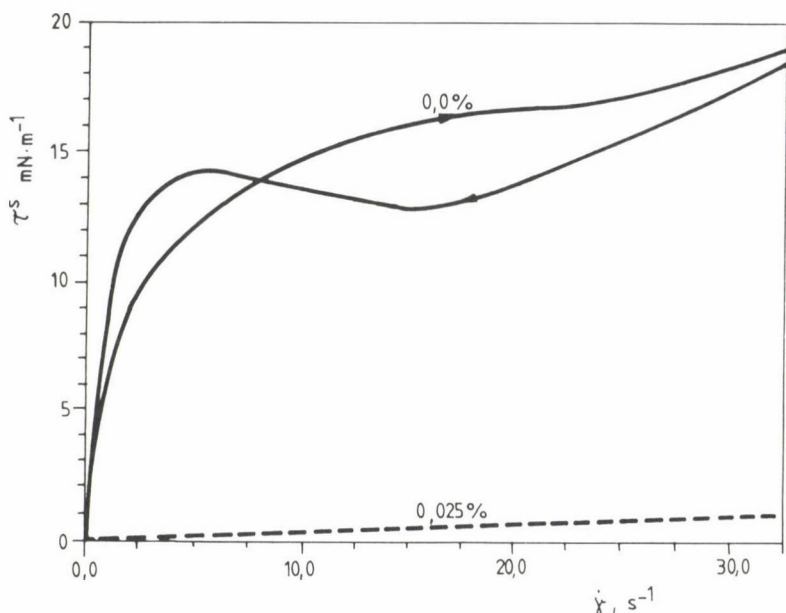


5. ábra. Az aszfaltén hatása a 86:14 térfogatarányú n-oktán-toluol elegy és a víz közötti határfelületi viszkozitásra



6. ábra. A hidrofób szilárd frakció hatása a 86:14 térfogatarányú n-oktán-toluol elegy és a víz közötti határfelületi viszkozitásra

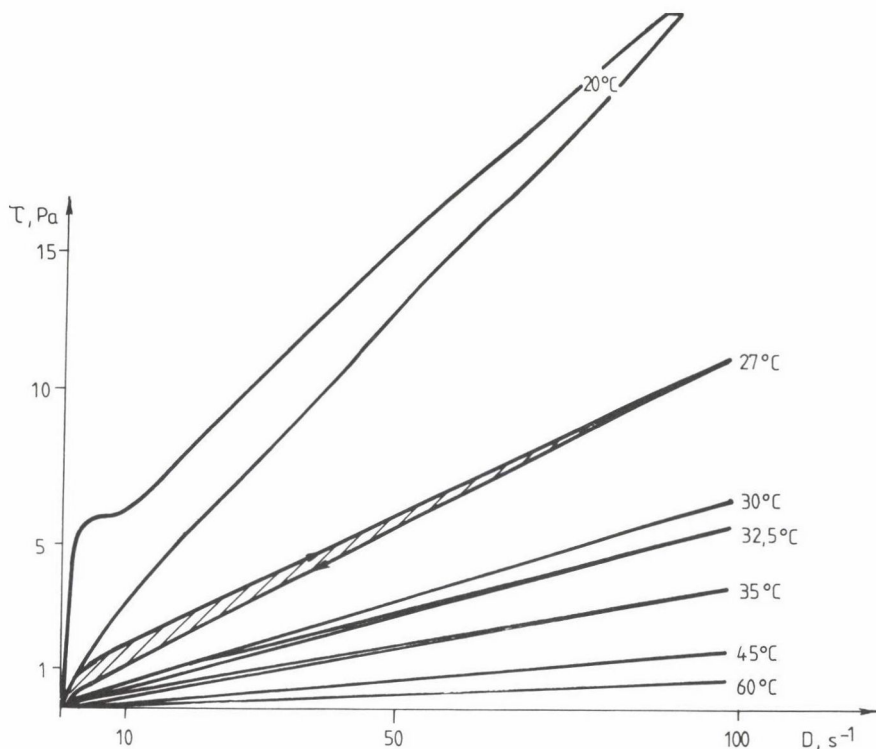




7. ábra. Dehpar-500-at nem tartalmazó (—) és 0,025% Dehpar-500-at tartalmazó (----) 10% paraffin-n-oktán-toluol/víz rendszerek határfelületi folyásgörbéje

A természetes felületaktív anyagok nemcsak a víz és az olaj közötti határfelületi feszültséget csökkentik, de az L/L határfelületen egy jelentős mechanikai szilárdsággal rendelkező határréteget is létrehoznak. Ezt mutatják a következő határfelületi reológiai adatok (5. és 6. ábra). Ezek a határfelületi rétegek biztosítják a víz--nyersolajemulziók stabilitását, és meghatározzák azok konzisztencia jellemzőit /8/.

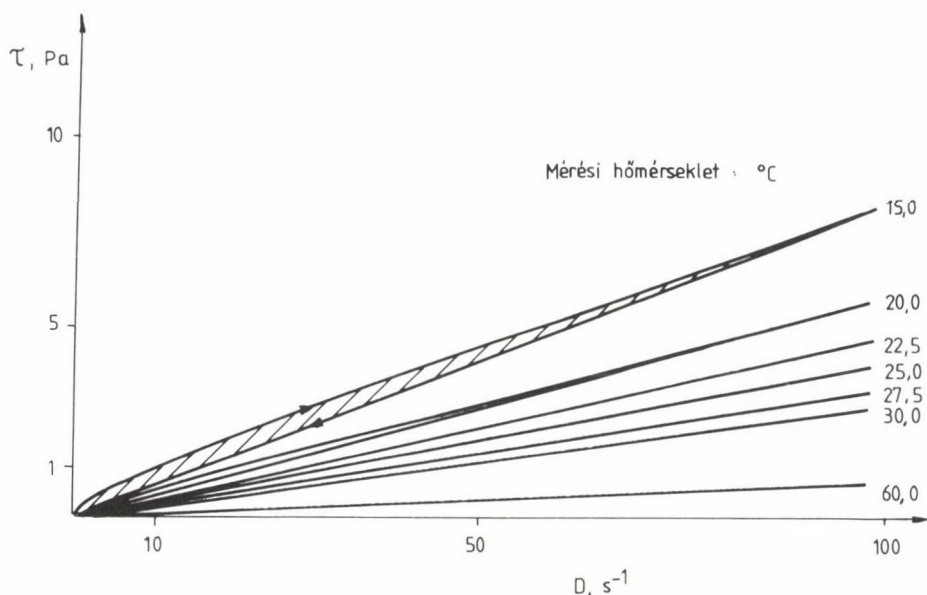
Az emulziók megtörése alapvető technológiai feladat, melyet csak az L/L határréteg megbontása árán érhetünk el. A modellvizsgálatok és a kétdimenziós határfelületi reológiai mérések jelentősége abban van, hogy meg tudjuk határozni a legmegfelelőbb demulgensek minőségét és mennyiségét, megismerjük azok hatásmechanizmusát. Csak egy példát mutat erre a 7. ábra, amely egyértelműen mutatja, hogy a Dehpar-500 (Henkel) kopolimer-tenzid komplex hatására minimálisra csökken a határfelületi nyírófeszültség, és így a réteg mechanikai szilárdsága is, ennek következtében pedig csökken az emulzió stabilitása.



8. ábra. Az Alg-566 mélységi nyersolaj minta különböző hőmérsékleten meghatározott folyásgörbéi

Az algyői alsópannon rétegekből származó paraffinbázisú nyersolajokban már közvetlenül a termelés első szakaszától kezdődően — még a termelő csőben — bekövetkezik az olaj szerkezetképzése. A felületaktív komponensekből a nyersolaj könnyűpárlataiban az expanszió és a hőmérséklet-csökkenés következtében először micelláris oldat, majd szuszpenzió, ill. koherens rendszer jön létre. Ennek megfelelően változnak reológiai és egyéb sajátságai, melyet jól jellemez egy mélységi nyersolaj minta expandáltatása, ill. hűtése közben felvett folyásgörbe sorozat (8. ábra).

Ha a kúttalpról automatikus mélységi mintavevő készülékkel nyert termelvényhez expandáltatását követően azonnal flokkuláltató hatású olajban oldódó tenzidet adagolunk, akkor a paraffin-, gyanta- és aszfaltén-komponensekből más jellegű térbeli struktúra alakul ki, amely egyértelműen megmutatkozik többek között a reológiai jellemzők hőmérsékletfüggésében (9. ábra) is. A Shellswim 11I adalék hatására lényeges mértékben csökkenthető a nyersolaj mozgási ellenállása és plasztikus viszkozitása.

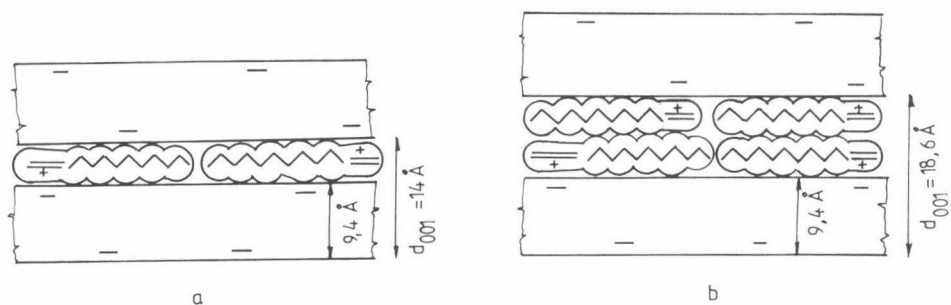


9. ábra. Az Alg-556 mélységi minta különböző hőmérsékleten meghatározott folyásgörbéi 100 ppm Shellswim 11T jelenlétében

Ez a néhány példa jól alátámasztja a határfelületi és kolloidkémia kapcsolatát a nyersolajtermeléssel. A vizsgálatokat a MOL RT megbízása alapján 1988 óta folyamatosan végezzük, melyek eredményei elsősorban a felszíni technológia biztonságos irányításában, de fokozatosan a termelés intenzifikálásában is jelentkezik.

### 3. Talajkomponensek (agyagásványok) szerves anyagokkal való kölcsönhatásának szerepe a környezetvédelemben

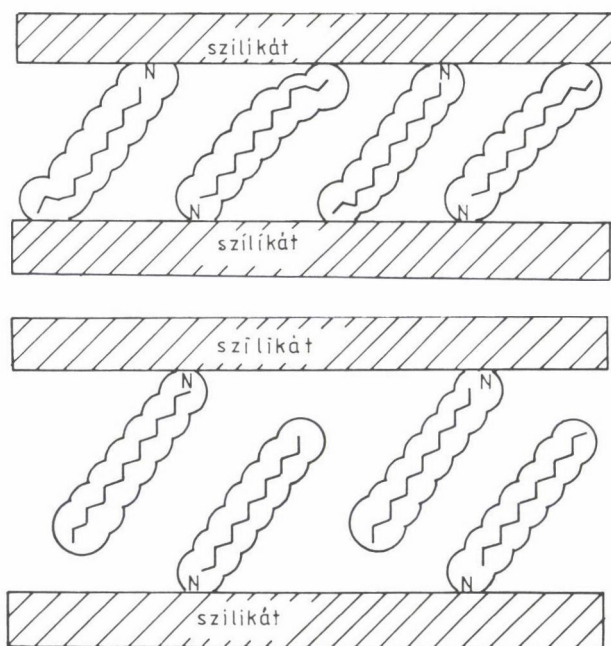
A talaj alkotórészei közül a legaktívabbak a kolloid állapotban lévő agyagásványok és humátok. A duzzadó montmorillonit interlamelláris szorpciós tulajdonsága következtében nagy mennyiségben köthet meg különböző nehézfém ionokat és környezetre káros szerves molekulákat. Hasonlóan igaz ez a nem duzzadó, kisebb fajlagos felületű és ioncsere-kapacitású illitre és kaolinitre is, azzal az eltéréssel, hogy az adszorbeált anyagmennyiség lényegesen (egy nagyságrenddel) kisebb is lehet. A kérdés irodalma rendkívül szerteágazó és széles körű fizikai kémiai vizsgálatokon alapul /9/. Mi az adszorp-



10. ábra. Szerves molekulák interkalációja kationos tenziddel kezelt rétegszilikátokon

ció vonatkozásait emelnénk ki, mivel a szerves anyagok (egyszerű molekulák, felületaktív anyagok és polimerek) igen erősen adszorbeálódnak a szilikát-felületeken, de a talaj egyéb alkotórészein, így a különböző fénoxidokon is /10/.

Mivel a rétegszilikátok felületéről a szervesetlen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ -ionok disszociálnak, a kationos tenzidek (n-alkilammónium sók, n-alkilpiridinium-



11. ábra. Agyag organokomplexek expanziója szerves folyadékok interlamelláris adszorpciójakor



sók), de az aminos, az alkoholok és zsírsavak is ún. interkalációs komplexeket képeznek a szmektitekkel (10. ábra).

Az anionos tenzidek szintén adszorbeálódnak az agyag felületén kis mértékben, mivel az agyagásványokon a lamellák élei pozitív töltéssel rendelkeznek. A nemionos tenzidek hidrofilitásuktól függően igen jól adszorbeálódnak a rétegszilikátokon és beépülnek az interlamelláris térbe. A kationos tenzidek eltávolítása a talajból ezért igen nehézkes, mivel ionos kötással kapcsolódnak a szilikátfelülethez. Ezen jelentős kölcsönhatás további problémákat vet fel. Nevezetesen, ha egy montmorillonit-tenzid komplex szerves anyagokkal (benzollal, halogénezett benzol származékokkal) érintkezik, a preadszorbeált tenzid elősegíti a kisméretű molekula beépülését a rétegek közötti térbe, minek következtében az ásvány-organokomplex expandál (11. ábra).

Az expanzió mértéke röntgendiffrakcióval pontosan követhető, ill. az adszorbeált szerves anyag mennyisége statikus adszorpció mérésével meghatározható. Az expanzió mértéke jelentősen függ a felületen lévő alkilláncok számától, szerkezetétől. Ebben az esetben is a felületi hidrofobitás fogja meghatározni a szerves molekulák adszorpciójának mértékét.

A fentiekben vázolt adszorpció és interkalációs effektusok ismerete jelentős a talajok védelmében, ill. a szennyezett talajok tisztítási eljárásainak kidolgozásában.

\* \* \*

Összefoglalóan: a kőolajtermelésben és a környezetvédelemben egyaránt jelentős a határfelületi jelenségekre és diszperz rendszerekre vonatkozó új ismeretek alkalmazása. A nyersolajok kitermelésénél a tárolókőzet felületi tulajdonságainak pontos minősítése, az áramló fluidumok stabilitása, szerkezetüknek fázisszeperációval és reológiai módszerekkel történő jellemzése és ezen sajátságok szabályozása képezi a közlemény tárgyát. A talaj-szervesanyag kölcsönhatásokra vonatkozó ismereteinket a kőolaj-kitermelési feladatok mellett környezetvédelmi problémák megoldására szintén felhasználhatjuk.

#### Irodalom

1. Dékány, I., Marosi, T., Weiss, A.: Third Symp. on Mining Chemistry, Siófok Proceedings 29–39 (1990).
2. Dékány, I., Szántó, F., Weiss, A., Lagaly, G.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 422 (1986).
3. Dékány, I., Szántó, F., Weiss, A., Lagaly, G.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 427 (1986).
4. Dékány, I., Szántó, F., Nagy, L. G.: J. Colloid Interfaces Sci. 109, 376 (1986).

5. Dékány, I., Szántó, F., Weiss, A.: Colloids Surfaces 41, 107 (1989).
6. Gonzalez, G., Moreira, M. B. C.: Colloids Surfaces 58, 293 (1991).
7. Felian, B., Balázs, J., Lakatos, J.: Acta Phys. Chem., 29, 233 (1983).
8. Lakatos-Szabó, I., Lakatos, J.: Acta Chimica Hungarica 121, 345 (1986).
9. Manahan, S. E.: Environmental Chemistry. Lewis Publ. Inc. 1991.
10. Theng, B. K. G.: The Chemistry of Clay-Organic Reactions: Adam Hilger, Bristol, 1974.

# ALAPKUTATÁSI EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSA GÁZOLAJOK ZEOLITON TÖRTÉNŐ PARAFFIN-MENTESÍTÉSÉRE

BEYER HERMANN

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézetének Szilikátszerkezeti Csoportja)

HORVÁTH JÓZSEF

(Magyar Olaj- és Gázipari Részvénytársaság)

A kőolajfeldolgozásnál közvetlenül keletkező gázolajok általában a fagypont körüli hőmérsékleten megdermednek a bennük lévő magas dermedéspontú normál-paraffinok nagy mennyisége miatt. Télen ez természetesen a dieselmeghajtású járművek motorjánál üzemzavarokhoz vezet, és problémákat okoz dieselolajok tárolásánál és szállításánál is.

Ezen nehézségek elkerülése a magas dermedéspontért felelős n-paraffinokat a gázolajokból való szelektív eltávolítása révén érhető el. A molekulaszűrő tulajdonságaikkal rendelkező zeolitok elvben alkalmasak ilyen feladatok megoldására. A kristályos alumíniumszilikátok egyik csoportját képező zeolitok ugyanis kristályon belüli pórusrendszerrel rendelkeznek, amely a sajátos kristályszerkezet által meghatározott nagyságú pórusain keresztül hozzáférhető a nem túl nagy méretű molekulák számára. Megfelelő pórusátmérőjű zeolitfajta kiválasztásával tehát elérhető, hogy csak a kis keresztmetszetű n-paraffinmolekulák hatoljanak be a zeolit pórusrendszerébe, a nagyobb keresztmetszetű, elágazó szénláncú izo-paraffinmolekulák viszont nem.

Az alkalmas zeolitfajták ezen "alak szelektivitását" kihasználva az n-paraffinok két különböző eljárás szerint eltávolíthatók a gázolajokból. Az egyik a 70-es években az akkori NDK-ban kifejlesztett PAREX eljárás, amelynél a n-paraffinokat 5A típusú zeolitban szelektíven adszorbeálják, majd cseppfolyós ammóniával extrahálják. A másik eljárást elsőként a Mobil Comp. valósította meg. Ezen HDW-eljárás (hydrodewaxing) elve a n-paraffinok kristályon belüli katalitikus reakció révén történő átalakítása, azaz a benzin- és propán/bután-frakcióhoz tartozó és így desztilláció útján könnyen elválasztható paraffinokká és olefinekké való krakkolása. Ezen eljárás egyik sarkalatos pontja természetesen a katalitikusan aktív centrumoknak kialakítása a zeolitszerkezetben.

A 80-as évek második felében Magyarországon a gázolajok paraffinmentesítése tovább nem halasztható feladattá vált a MOL Rt. jogelődje, az akkori Dunai Kőolajipari Vállalat számára. Minthogy akkor a Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézetének Szilikátszerkezeti Csoportja már több évtizedes alapkutatási tapasztalattal rendelkezett a zeolitkémia területén, ezen kutatócsoport és a MOL Rt., ill. jogelődje között együttműködés jött létre, amelynek pontosan körülírt célja egy nagyipari méretű technológia kifejlesztése volt. Gazdasági paramétereket és technológiai adottságokat mérlegelve a paraffinmentesítés katalitikus variánsának megvalósítása mellett döntöttünk.

A kísérleti munka — természeténél fogva — az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében, grammnyi mennyiségű anyagokkal dolgozva kezdődött. Definíció vagy felfogás kérdése, hogy ez a szigorúan célirányos munka alapkutatásnak nevezhető-e vagy sem. Tény azonban, hogy tematikailag és módszertanilag semmi változás nem következett be a korábbi kutatási munkához képest, és hogy a korábban nyert alapkutatási tapasztalatok közvetve vagy közvetlenül jelentős mértékben hozzájárultak a célba vett feladat megoldásához.

A katalizátorként számításba jövő zeolit kiválasztása a zeolitkémiaiban járatos kutató számára egyszerű feladat. Ilyen célra a már 25 éve ismert ZSM-5 típusú zeolit a legalkalmasabb, pl. a célnak megfelelő 6 A-ös pórusátmérője, kitűnő termikus stabilitása, a katalitikusan aktív centrumokat képező Brönsted-savas hidroxil-csoportjainak nagy sűrűsége miatt.

Az eljárás ezen zeolit előállítására ismert, nekünk azonban arra kellett törekednünk, hogy lehetőleg olcsó és Magyarországon rendelkezésre álló alapanyagokból induljunk ki. Ami a kristályosítási rendszer néhány komponensét illeti, természetesen mi is vízüveget és alumíniumsót használtunk. Más volt a helyzet az ún. templáttal, vagyis tetrapropilammónium-hidroxiddal, melynek jelenléte szükséges ahhoz, hogy a kristályosítás a ZSM-5 szerkezet irányába folyjék. Mi ezt a vegyületet a sokkal olcsóbb n-propilaminnal helyettesítettük. A kristályosítási folyamat alapos tanulmányozása révén meghatároztuk az optimális kísérleti paramétereket a minden vonatkozásban kielégítő tulajdonságokkal rendelkező, pl. megfelelő kristálynagyságú ZSM-5 zeolit előállítására. Az általunk módosított eljárás nagy előnye, hogy a kristályosítás után egyszerű hőkezeléssel közvetlenül a zeolit H-formája keletkezik, amely a következő feldolgozási lépéshez, az ioncseréhez szükséges. Maga a szintetizált zeolit ugyanis a legritkább esetben rendelkezik a kívánt katalitikus tulajdonságokkal. A katalitikusan aktív centrumokat rendszerint a zeolitrács kémiai módosításával kell kialakítani.



A paraffinok krakkolásánál reakciótermékként keletkező olefinek másodlagos reakciói miatt a katalizátor gyorsan dezaktiválódna. Ennek elkerülésére az olefineket keletkezésükkör paraffinokká kell hidrogéneztetni, tehát olyan bifunkcionális katalizátor kell, amely nemcsak a paraffinok krakkolását katalizálja, hanem — természetesen hidrogén jelenlétében — az olefinek hidrogénezését is.

A zeolitok ioncsere-képességét kihasználva viszonylag egyszerűen lehet megfelelő bifunkcionális katalizátorokat előállítani. Ioncserével a hidrogénezési aktivitással rendelkező átmenetifém mint kation bevihető a zeolitrácsba, majd hidrogénnel igen finom eloszlású fém-clusterekké redukálható, miközben egyidejűleg a krakkoláshoz szükséges Brönsted-savas centrumok képződnek.

Mi nem a magas aktivitású palládium (vagy platinum), hanem a kevésbé aktív, de sokkal olcsóbb nikkelt alkalmazása mellett döntöttünk. Megállapítottuk, hogy a  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^+$  komplex-kationt alkalmazva gyakorlatilag 100%-os ioncserefok érhető el, majd ezt a kationt termikus bomlása



után hidrogénnel redukálva



igen finom eloszlású, hidrogénezést katalizáló Ni-kluszterek képződnek, miközben a krakkoláshoz szükséges savas Brönsted-centrumok is kialakulnak. Ezt a Ni-komplexet alkalmazva olyan sok nikkelt sikerült a zeolitrácsba bevenni, hogy szükségtelené vált az aktívabb, de sokkal drágább palládium használata.

A munkának ezen fázisában nagymértékben profitáltunk azokból a korábban végzett és közölt vizsgálatainkból, amelyek során hasonló rendszerek redukálását és aminkomplexek ioncseréjét tanulmányoztuk.

Az így kémiaiilag módosított zeolit még nem maga a katalizátor, hanem csak annak katalitikusan aktív komponense. A por alakú anyagot valamilyen kötőanyag segítségével még formázni is kell, hogy megfelelő alakú és mechanikai szilárdságú testek formájában egy 20 t katalizátort befogadó ipari reaktorba betölthető legyen.

Az utolsó néhány évben behatóan vizsgáltuk a berlini Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschafttal együttműködve a zeolitok és fémsók, ill. fémoxidok között magasabb hőmérsékleten lejátszódó szilárdtest ioncsere-reakciókat (Stud. Surf. Sci. Catal. 69, 43–64, 1991). Ezen új ismeretek

fényében számolni kell azzal, hogy a katalizátor regenerálásakor uralkodó körülmények között szilárdtest ioncsere megy végbe, egyrészt a zeolitok savas Brönsted-centrumainak protonjai, azaz a katalizátor egyik aktív komponense, másrészt az általában mátrixként alkalmazott anyagok, azaz alumínium-oxid vagy metakaolinit, ill. ennek komponensei között. Ezen folyamat természetes következménye a katalizátor aktivitásának csökkenése. Ezért szükségessé vált egy ebben a folyamatban kémiaailag teljesen inaktív kötőanyag alkalmazásával ilyen nemkívánatos szilárdtest reakciókat kiküszöbölni.

Az utolsó években alapkutatási szinten rétegszerkezetű nátrium-szilikátok és az ebből előállítható rétegszerkezetű kovasavak szintézisével, szerkezetével és kémiai tulajdonságaival is foglalkoztunk. Ezek egyikeből, az ún. Na-magadiitból előállítható kristályos kovasav ( $H_4[Si_{14}O_{30}]$ ) sajátos kristálymorfológiája miatt igen jó kötőanyagnak bizonyult ZSM-5 zeolit formázásához. Ezzel az anyaggal, amelynek szintézisét és kémiai tulajdonságait már korábbi vizsgálatainkból ismertük, egy teljesen inert, kizárólag kovasvból álló újszerű mátrixhoz jutottunk.

Eddig a n-paraffinok szelektív krakkolásához szükséges katalizátor kifejlesztést ismertettük. Ezenkívül és ezzel egyidejűleg az előállított katalizátorminták aktivitásának és szelektivitásának vizsgálata, a katalitikus eljárás technológiai paramétereinek a megállapítása és optimalizálása, a katalizátor regenerálásával kapcsolatos problémák megoldása is folyt alapkutatási szinten, kezdettől fogva a MOL Rt., ill. jogelődjének százhalombattai laboratóriumaiban Dr. Fehér Pál vezetésével.

A grammnyi mennyiségű katalizátorral végzett laborvizsgálatoktól az eljárás félüzemi, 4 t katalizátort befogadó reaktorban történt kipróbálásáig csak a katalizátorelőállítási eljárásnak és a katalitikus reaktoroknak az alábbiakban felsorolt többlépcsős megnövelésével juthatunk el:

— ZSM-5 zeolit szintézise	5, 40, 100, 1000 és 6000 l-es autoklávban
— aktív centrumok kialakítása	1, 10 és 100 kg-os mennyiségben
— mátrix (H-magadiit) szintézise	5, 40, 100, 1000 és 6000 l-es autoklávban
— katalitikus eljárás és regenerálás paramétereinek vizsgálata	0,1, 4, 40 kg katalizátort befogadó reaktorban

A munka természeténél fogva ez a méretnövelés nem egy akadémiai kutatóintézetben, hanem csak az érdekelt ipari vállalat saját kutatási-fejlesztési

bázisán folyhatott. A munka ezen fázisában természetesen még számos probléma és részletkérdés vetődött fel, amelyeket a MOL Rt., ill. jogelődjének laboratóriumában Dr. Fehér Pál vezetésével oldottak meg. A KKKI ezen munkához azzal járult hozzá, hogy a nagy mennyiségben szintetizált zeolit és mátrix-charge-ok minőségi ellenőrzését végezte. A katalizátor extrudálás útján történt formázásának méretnövelésével kapcsolatos fejlesztési munkát Dr. Wágner Endre a Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézetben végezte.

A nagylaboratóriumi kísérletek befejezésétől és a kész katalizátor tonnányi mennyiségű elkészítésétől az ipari termelés kezdetéig még számos feladat megoldása maradt hátra. Elsőként említendők a félipari méretű, egy 4 t katalizátort befogadó reaktorral végzett üzemi kísérletek, amelyek Dr. Fehér Pál vezetésével a MOL Rt.-ben folytak. Az e kísérletek során nyert eredmények és tapasztalatok figyelembevételével dolgozták ki a MOL Rt.-ben a végleges technológiát, az ún. "basic" tervet, Dr. Szálmásné Dr. Pécsvári Gabriella vezetése alatt. A kivitelezési tervezés az OLAJTERV-ben történt, Dr. Gergely János és Dr. Torma Árpád irányításával. A beruházással kapcsolatos teendőket a MOL Rt. végezte, Dr. Gombos Vilmos vezetésével.

A kutatás és fejlesztés eredményeként 1993. január 10-én megindulhatott az ipari termelés egy 400 t/év kapacitású üzemben, amelynek reaktorában 20 t saját gyártmányú katalizátor van elhelyezve. Az üzem -- indulása óta -- folyamatosan termel. Katalizátor-regenerálásra eddig még nem volt szükség. A termék dermedéspontja 20-25 °C-nál alacsonyabb az alapanyagéhoz képest. Az üzem tipikus üzemeltetési paramétereit és a termék minőségére vonatkozó adatokat az 1. táblázat foglalja magában. Az 1--3. ábrán mutatjuk be az alapanyag bedolgozásának, a reaktorágy hőmérsékletének, valamint az alapanyag és termék dermedéspontjának egy 6 hetes időintervallumban mért értékeit.

A kifejlesztett eljárás a gondolattól az ipari megvalósításig hazai mérnökök munkájának az eredménye, és a teljes innovációs láncot felöleli, beleértve az úgynevezett alapkutatást és ipari kutatást, a fejlesztést, a tervezést és a beruházást. Jól példázza a hazai lehetőségek kiaknázását, a közös cél érdekében végzett együttes munka eredményességét.

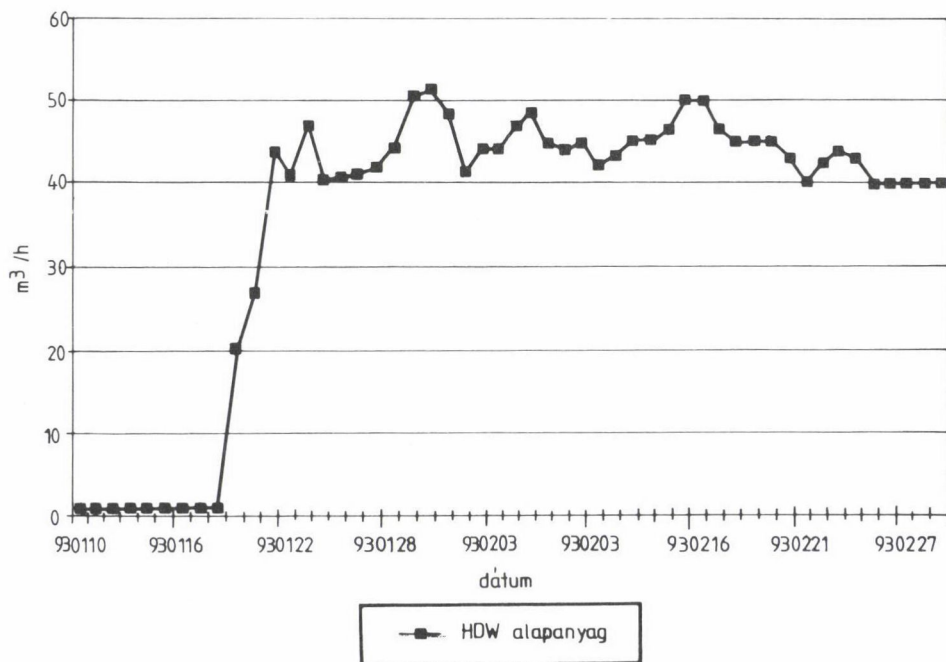
Számunkra ezen eljárás kifejlesztése néhány tanulsággal is szolgált. Az ipar akkor képes más forrásokból odaáramló tudományos eredményekből és gondolatokból profitálni, ezeket a gyakorlatban megvalósítani, ha olyan saját kutatóbázissal rendelkezik, ami az ún. alapkutatástól a gyártási technoló-

1. táblázat

A HDW üzem 1993. február 25-én mért üzemi paraméterei

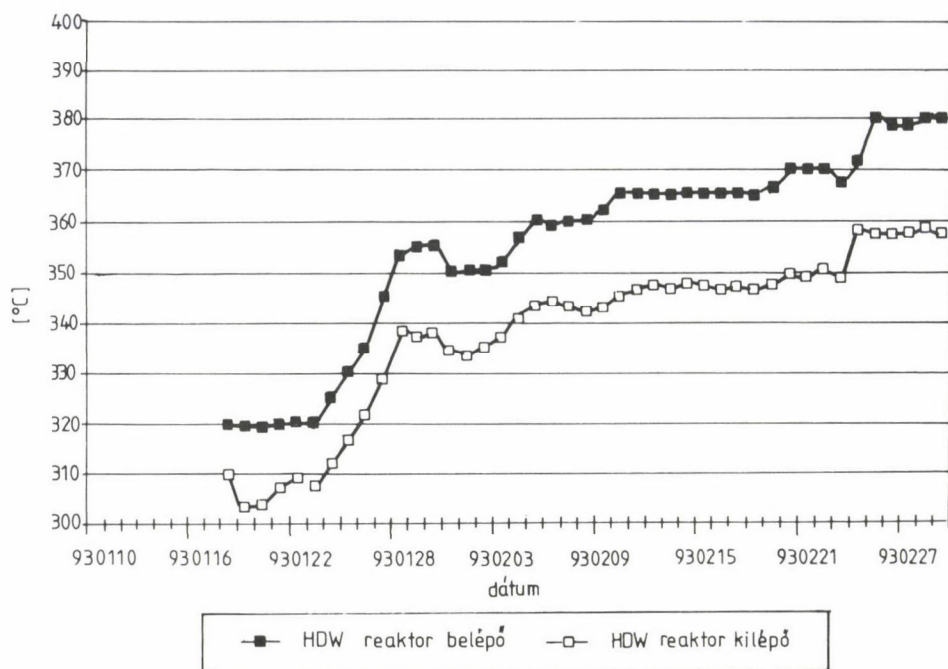
Reaktor	nyomás	46 bar
	belépő hőmérséklet	380 °C
	kilépő hőmérséklet	357 °C
	cirkuláló gáz	32800 Nm <sup>3</sup> /h
	cirk. gáz H <sub>2</sub> -tartalma	80 % v/v
Alapanyag	bedolgozás	40 m <sup>3</sup> /h
	sűrűség	0,847 t/m <sup>3</sup>
	dermedéspont	2 °C
	n-paraffin tartalom	28,28%
Termék	dermedéspont	-22 °C
	n-paraffin tartalom	15,34%

giák kifejlesztéséig minden lépést vertikálisan magában foglal. Ezt a kutatási rendszert és ennek hatékonyságát jól ismerjük a fejlett országok iparából. Magától értetődik, hogy csak a nagyipar képes saját vertikális kutatóbázis fenntartására. Ezért mindnyájunk érdeke kellene hogy legyen, hogy a magyar kémiai nagyipar nagyipar is maradjon, és magyar is maradjon.

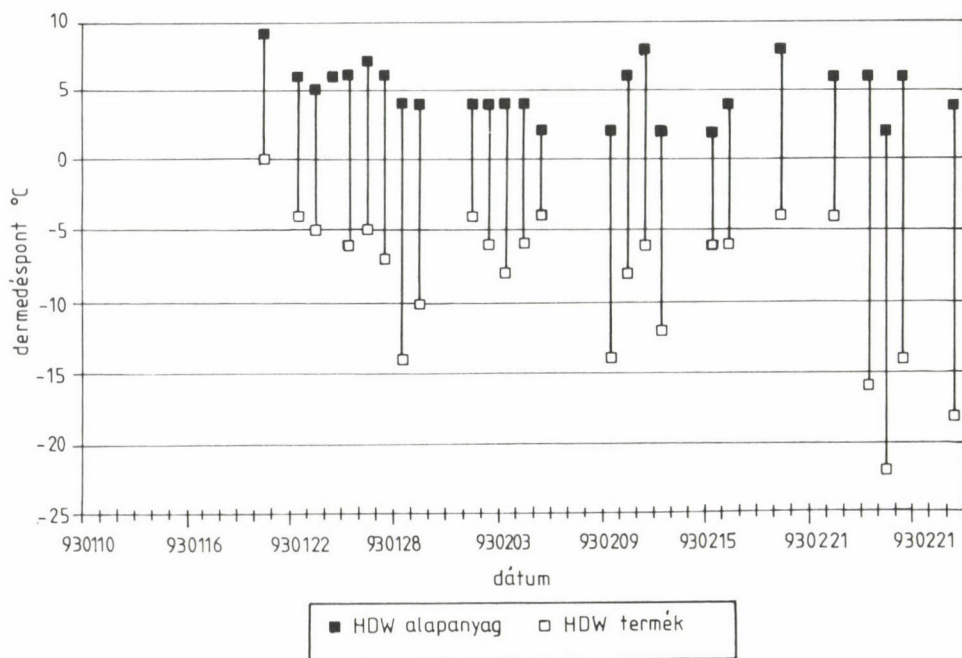


1. ábra. HDW üzem alapanyag bedolgozás





2. ábra. HDW üzem HDW reaktor hőmérséklet



3. ábra. HDW üzem HDW alapanyag és termék dermedéspont

Az alapkutatási eredmények hasznosításának másik előfeltétele az ipar érdekeltsége és készsége saját technológiák kifejlesztésére, szemben a licencek kizárólagos átvételével. Tehát az államnak megfelelő adópolitikával serkentenie kellene az ipar saját kutatást folytató, technológiai újdonságokat teremtő törekvéseit.

Egy dologban biztosak lehetünk: abban ugyanis, hogy a nyugathoz való nagyon óhajtott felzárkózás alapjait ma és most a kutatólaboratóriumokban és a tervezőirodákban teremtik meg, és hogy ezen felzárkózás sarkalatos pontja volt és marad a szellemi termékeknek a gyakorlatba való átvitele.

## ÚJ EREDMÉNYEK A HAZAI NUKLEÁRIS KÖRNYEZETELLENŐRZÉSSEN

SOLYMOSI JÓZSEF

(BME Fizikai Kémia Tanszék)

Hazánk villamos energiájának mintegy felét a Paksi Atomerőmű szolgáltatja. Szerte a világon, így a környező országokban is működnek atomerőművek, hiszen az atomenergia a legolcsóbb és normális üzemi körülmények között a legtisztább energiaforrás. A Paksi Atomerőmű az összes nemzetközi szakértői vizsgálat szerint a világon a legtisztábbak közé tartozik, a biztonságos üzemvitelt pedig a magasan képzett kezelő személyzet fegyelmezett munkája garantálja.

Az atomerőmű biztonságos üzemvitelére érdekében elengedhetetlen a folyamatok és a környezet korszerű monitorozó eljárásainak és berendezéseinek kutatása és fejlesztése. Az előadás rövid áttekintést nyújt az e téren hazánkban elért legújabb, iparilag is alkalmazott megoldásokról. Konkrét példaként a BME Fizikai Kémia Tanszék Radiokémiai laboratóriumának néhány új fejlesztési eredményét mutatjuk be.

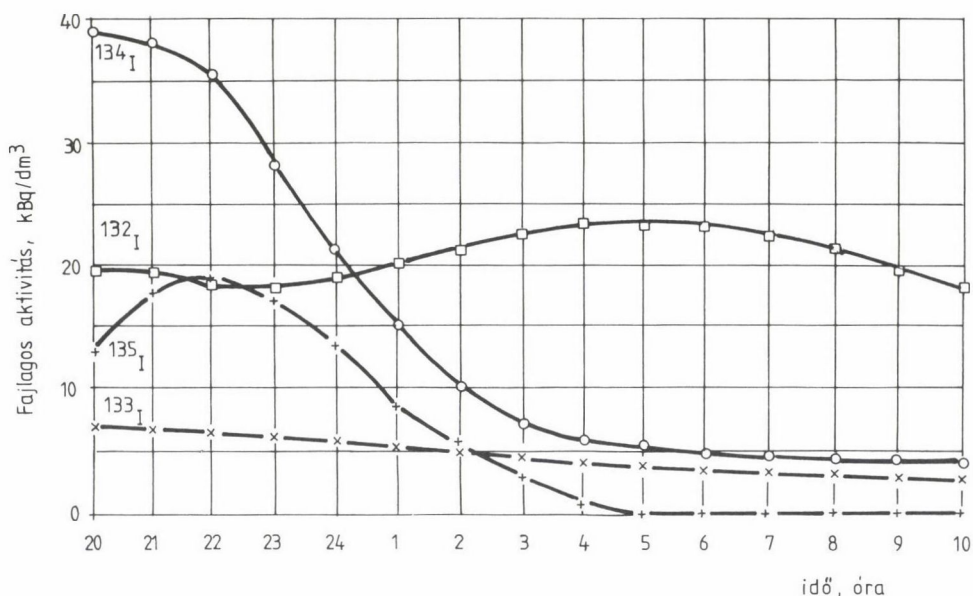
### **1. Eljárás és berendezés radiojódok szelektív kémiai elválasztására és folyamatos mérésére bórsavas, nyomottvizes atomerőmű primerköri hőhordozójában<sup>x</sup>**

A fűtőelem kazetták elsődleges inhermetikusság-indikátorai közismerten a radiojód izotópok. Ezek direkt műszeres, gamma-spektroszkópiás mérését gyakorlatilag lehetetlenné teszi a primerköri hűtővízben jelen lévő felaktivált korróziós termékek jelentős aktivitása.

A tanszékünkön kifejlesztett szelektív, automatizálható elválasztási módszer segítségével mind az öt jódizotóp percek alatt átvihető egy stabili-

---

<sup>x</sup>Készült: a Paksi Atomerőmű Részvénytársaság támogatásával



1. ábra. A radiojódok aktivitási koncentrációinak változása az 1988. 09. 10-i II. blokk leállási szakaszában

záló, sugárzó komponensektől mentes folyadékmintába. Ennek a mintának a gamma-spektroszkópiai elemzése révén az automatikus mérőberendezés az előforduló legkisebb jódszintek esetén is negyedóránként kiírja a radiojódkomponensek koncentrációját.

A kísérleti berendezés, amely a Paksi Atomerőmű egyik blokkján már két év óta üzemel, a következőképpen működik.

Jódhordozók adagolása után a primervíz jodidtartalmát elemi jóddá oxidáljuk és folyamatosan kilevegőztetjük. Oxidációs oldatban való elnyeletés után a kumulált jodid oldat negyedóránként jut egy szcintillációs detektor mérőedényébe, ahol a minta, majd az edény öblítése után a háttér gamma-spektrumát határozza meg a mérőrendszer. A csatolt számítógép a korrekciós számítások és a fotocsúcsok komponenseinek szétválasztása után az információt az öt jódiszotóp koncentrációjaként (Bq/l) jeleníti meg. A reagensek adagolását, a minták továbbítását, az öblítést stb. is a számítógép vezérli, egyben figyeli a rendszer üzembiztos működését. Bármely meghibásodás esetén a rendszert öblítés után inaktív stand-by állapotba kapcsolja. A mérőberendezés oly kevés mérőreagenst használ fel, hogy ezek utántöltésére csak 2 hetente van szükség.

Példaként az 1. ábrán a radiojódok aktivitási koncentrációinak változását mutatjuk be az 1988. 09. 10-i blokk leállási szakaszában (1. ábra).

## 2. Gyors módszer $^{90}\text{Sr}$ vizes oldatokból történő meghatározására\*

Egy új, relatíve egyszerű és gyors módszert dolgoztunk ki  $^{90}\text{Sr}$  vizes oldatokból történő mérésére.

A módszer elvi alapja az a feltevés, hogy a mérendő mintában a  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  szekuláris radiokémiai egyensúly már beállt. Ebben az esetben a  $^{90}\text{Y}$ -t elválasztjuk, és aktivitását mérve az elválasztás időpontjának figyelembevételével az eredeti  $^{90}\text{Sr}$  aktivitást számoljuk.

A  $^{90}\text{Y}$  elválasztásának alapja az ittrium-oxalát és ittrium-ammonium-oxalát vegyes sókeverék szelektív ioncserélő tulajdonsága. Megfelelő körülmények között (pH, oxalát-koncentráció, sók tömegaránya stb.) 90-100%-os  $^{90}\text{Y}$  kihozatal érhető el.

A különböző elemek okozta kontaminációt (Sr, Fe, Cu, Cs, Cr, Co, La, K, Ag, I) izotópperjesztéses röntgen fluoreszcencia analízis és gamma-spektroszkópiai mérések segítségével határoztuk meg. A talált kontaminációs faktor (adott elem mennyisége a preparátumban/az össz mennyisége) valamennyi esetben kisebb volt, mint 0,5%, kivéve a lantánt, ahol ez az érték magasabb. A lantán okozta kontamináció azonban nem jelent különösebb problémát a gyakorlatban, hiszen a  $^{140}\text{La}$  jelenléte környezeti mintákban nem valószínű, tekintettel anyaelemének ( $^{140}\text{Ba}$ ) rövid felezési idejére ( $t_{1/2} = 12,8$  nap). Másrészt viszont, a mintánk  $^{140}\text{La}$ -tartalma gamma-spektroszkópiás méréssel ellenőrizhető, és a béta mérés eredménye korrigálható.

A minta előkészítés időigénye nem haladhatja meg a két órát, és továbbfejleszthető olyan minták alkalmazására is, amelyek esetében a minta előkezelés (feltárás stb.) eredménye egy savas, vizes oldat.

Az eljárást teszteltük a Paksi Atomerőmű Részvénytársaság kibocsátás-ellenőrző laboratóriumában és a Vízügyi Tudományos Kutató Intézeténél. Laboratóriumunk vállalja konkrét minták feldolgozását, ill. a technológia átadását és betanítását.

---

\*Készült: az Országos Tudományos Kutatási Alap és a Paksi Atomerőmű Részvénytársaság támogatásával.



### 3. Nukleáris környezeti mérőállomás a lakosság tájékoztatására<sup>x</sup>

A Paksi Atomerőmű Részvénytársaság megbízásából kifejlesztettük és a kalocsai ABC áruházban üzembe helyeztük a lakosság tájékoztatására szolgáló nukleáris környezeti mérőállomást.

A mérőállomás alkalmas a gamma-dózisteljesítmény mérésére a természetes háttérsugárzás néhányszor tíz nGy/h értékétől a 10 Gy/h katasztrófa szintig, és helyszíni kijelzésére a számítógép monitoron keresztül. Emellett az állomás méri és közli a helyi meteorológiai adatokat is (hőmérséklet, légnyomás, levegő-páratartalom, szélesebesség, szélirány, csapadék).

A mérőállomás érzékelő detektorai:

- MINI típusú proporcionális számlálócső (MERION EP gyártmány),
- EGED típusú félvezető detektor (VILATI EGER gyártmány),
- AM-10 típusú meteorológiai állomás (Gamma Művek gyártmány).

A kijelzőn megjelennek (2. ábra):

- a fenti paraméterek pillanatnyi mért értékei,
- a dózisteljesítmény órás átlagai,
- a dózisteljesítmény napi átlagai,
- a környező települések előző havi dózisteljesítményei.

A mérőállomás egyszerűsített kivitelben (pl. meteorológiai állomás nélkül), valamint távvezérelt üzemmódban, távmérésre, illetve mérőhálózatra kapcsolva is üzemeltethető.

Referencia: Kalocsa, ABC-áruház.

A mérőállomás közvetlen mérési adatokat szolgáltat a meteorológiai és a sugárvédelmi helyzetről négy képernyőn, valamint tárolja a primer, 10 percenkénti adatokat (hőmérséklet, légnyomás, relatív páratartalom, szélesebesség, szélirány, csapadék, dózisteljesítmény).

Az állomást 1992. december 14-én helyeztük üzembe, és azóta folyamatosan működik.

Az alábbiakban tájékoztató jelleggel megadjuk a kihelyezett termolumineszcens dózismérőkkel mért és a Paksi Atomerőmű Részvénytársaság Tájékoztató Irodája által közzétett dózisteljesítmény adatokat (1. táblázat).

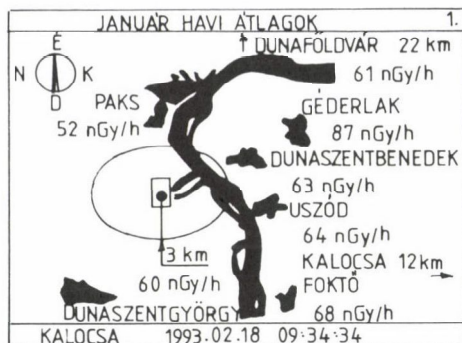
A kalocsai nyilvános mérőállomás ezzel egybevágó értékeket mér.

A lakosság tájékoztatására felállított nukleáris környezeti mérőállomás több fontos problémára is ráirányította a figyelmet.

---

<sup>x</sup>Készült: a Paksi Atomerőmű Részvénytársaság támogatásával

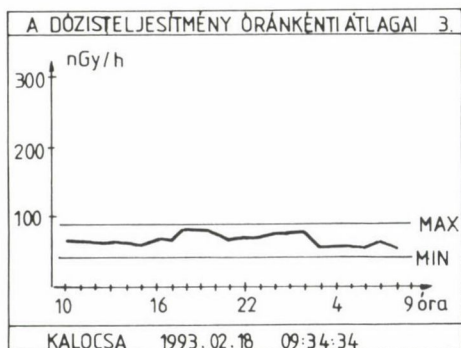
I. kép. A Paksi Atomerőmű földrajzi elhelyezkedése és a környező települések előző havi átlagos dózisteljesítmény adatai nGy/óra mértékegységben



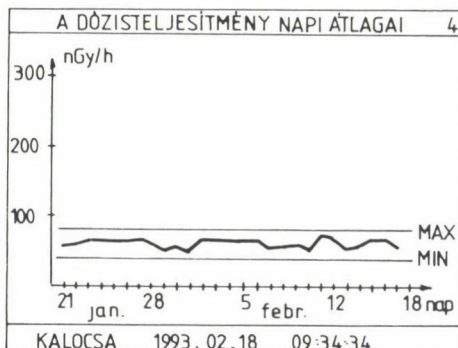
II. kép. A pillanatnyi meteorológiai és dózisteljesítmény adatok (melyeket az ABC áruház tetején elhelyezett mérőrendszer szolgáltat

MÉRÉSI EREDMÉNYEK		
Hőmérséklet	3.7	°C
Légnyomás	998	hPa
Páratartalom	76.4	rel. %
Szélsebesség	3.1	m/s
Szélirány	D - K	
Pillanatnyi dózisteljesítmény	65 0	nGy/h
KALOCSA 1993.02.18 09:34:34		

III. kép. Az előző 24 óra óránkénti átlagos dózisteljesítmény adatai nGy/óra mértékegységben. A vízszintes vonalak a természetes háttérsugárzás minimális és maximális értékét jelzik



IV. kép. Az előző 28 nap naponkénti átlagos dózisteljesítmény adatai nGy/óra mértékegységben. A vízszintes vonalak a természetes háttérsugárzás minimális és maximális értékét jelzik



2. ábra. A mérőállomás képernyőjén váltva, folyamatosan megjelenő négy kép

Az első közülük a lakosság közérthető tájékoztatásának kérdése. A probléma itt abban van, hogy a természetes háttérsugárzás nGy/h dózisteljesítmény-mértékegysége az egyszerű földi halandó számára semmit nem mond, mert nincs viszonyítási alapja. Számára nem megszokott dolog, számszerű értéke nem kötődik semmiféle korábbi ismeretanyagához. Ennek következtében értetlenül áll a mérési adatokkal szemben, és hajlamos arra, hogy a mérés statisztikus ingadozását is tragikus növekedésként fogja fel.

1. táblázat

Az atomerőmű 30 km-es körzetében mért dózisteljesítmények  
1993. április hónapban

Állomás	Dózisteljesítmény [nGy/h]	
A1	52	
A2	53	
A3	Az erőmű	55
A4	körül 1,5 km	65
A5	távolságra	53
A6		53
A7		51
A8		75
Dunaszentbenedek		64
Uszód		66
Paks 1.		55
Dunaszentgyörgy 1.		60
Dunaszentgyörgy 2.		63
Csámpai vízmű		55
Földespuszta		67
Géderlak		68
Foktő		65
Tengelic		58
Kalocsa		74
Kiskőrös		63
Szekszárd		71
Úzd		94
Dunaföldvár		62
Paks lakótelep		62

Megdöbbenő, de jellegzetes példaként említeném "a géderlaci kislány" esetét, aki közvetlenül a mérőállomás üzembe helyezését követően, látva, hogy a térképen Géderlakon mintegy 10 nGy/h-val magasabb a természetes háttérsugárzás dózisteljesítménye (az 1992. novemberi mérések szerint), mint a környező településeken általában, kijelentette: "én azonnal elköltözöm Géderlacról!". És ő egy húsz év körüli érettségizett fiatal. Mit várhatunk akkor az idősebb generációtól? Vajha kevesebb félelmet... Pedig ha tudnák (ha hirdetnék!), hogy pl. az olyannyira irigyelt helyzetben lévő tiroli Obergurgl üdülőtelepülésen 1993. április 29-én több neves világcég mérőműszereivel mért háttérsugárzási adat egyöntetűen mintegy 170 nGy/h értéknek adódott. Nyilvánvalóan a tengerszint feletti 1930 m-es magasságban tapasztalható, megnövekedett kozmikus komponens miatt. És Tirolban ez nem kelt félelmet, sőt mindenki oda igyekszik, kellemes pihenéssel eltölteni szabadidejét és elkölteni pénzét!

De Kalocsáról nem látszik Tirol, és ha látszana sem igen jelentene megnyugvást. A közérthető tájékoztatáshoz ugyanis elengedhetetlen lenne egy

konkrét viszonyítási alap, amihez a sok és kevés fogalma mindenki számára egyszerűen köthető.

A lakosság közérthető tájékoztatására célszerűnek tűnik -- legalábbis ma nem látszik jobb megoldás -- a létező, ill. létesítendő mérési helyeken a folyami vízjelzés hagyományos, jól bevált módszeréhez folyamodni. Nevezetesen az adott konkrét helyen valaha mért legkisebb és legnagyobb érték különbségét 100%-nak véve, százalékosan kijelezni a háttérsugárzás pillanatnyi, aktuális értékét.

A százalékos kijelzés ugyanis mindenki számára közérthető, és ha mellette megadjuk a tényleges értéket is, akkor idővel az olyannyira misztikus nGy/h is megszokottá válik.

Tehát a lakossági, nyilvános nukleáris mérőállomás pusztá megjelenése is egy sor új elméleti és gyakorlati problémát vetett fel, amelyek megoldása sokáig nem odázható el.

Befejezésül őszinte köszönetemet fejezem ki az itt bemutatott kutatási-fejlesztési feladatok kidolgozásában részt vállaló kedves kollégáknak: Erdős Elemér<sup>1</sup>, Gujgiczer Árpád<sup>1</sup>, Hartmann Péter<sup>1</sup>, Illés Zsolt<sup>1</sup>, Kemenes László<sup>2</sup>, Nagy Lajos György<sup>1</sup>, Ormai Péter<sup>2</sup>, Pintér Tamás<sup>2</sup>, Plachtovics György<sup>1</sup>, Rósa Géza<sup>2</sup>, Simoncsics László<sup>1</sup>, Soós János<sup>1</sup>, Süveges Miklós<sup>3</sup>, Vincze Árpád<sup>1</sup>, Virágh Elemér<sup>2</sup>, Volent Gábor<sup>2</sup>, Zagvyai Péter<sup>4</sup>, Zsille Ottó<sup>1</sup>.

1 — Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék,

2 — Paksi Atomerőmű Részvénytársaság,

3 — Vízügyi Tudományos Kutató Intézet,

4 — Budapesti Műszaki Egyetem Nukleáris Technikai Intézet.

### Irodalom

1. Erdős E., Soós J., Ormai P., Solymosi J., Hartmann P., Nagy L. Gy.: Eljárás és berendezés környezeti minták stroncium-90 tartalmának meghatározására. Szabadalmi bejelentés. Alapszáma: 2790/89.
2. Erdős, E., Soós, J.: Determination of stroncium-90 in environmental samples. Symposium of Tokai University, Tokio, 1989.
3. Erdős E., Soós J.: Stroncium meghatározása környezeti mintákban. MTA Magkémiai Munkabizottság Szimpóziuma, Hajdúszoboszló, 1989.
4. Hartmann P., Vincze Á., Erdős E., Solymosi J., Nagy L. Gy.: Eljárás és berendezés anyagok stroncium-90 tartalmának meghatározására. Szabadalmi bejelentés. Alapszáma: 1416/91.
5. Vincze Á., Hartmann P., Solymosi J., Nagy L. Gy.: Eljárás vizes oldatok stroncium-90 tartalmának meghatározására. MTA Radiokémiai Bizottság tudományos ülése. Balatonkenese, 1991. október.
6. Solymosi J., Nagy L. Gy., Zagvyai P.: Felületi és térfogati radioaktív koncentráció meghatározása béta detektálással, I., Magyar Kémiai Folyóirat, 98, 333–343, 1992. szeptember.



7. Solymosi J., Nagy L. Gy., Zagvyvai P.: Felületi és térfogati radioaktív koncentráció meghatározása béta detektálással, II. Magyar Kémiai Folyóirat, 98, 344–349, 1992. szeptember.
8. Solymosi J., Nagy L. Gy., Zagvyvai P.: Felületi és térfogati radioaktív koncentráció meghatározása béta detektálással, III. Magyar Kémiai Folyóirat, 98, 350–355, 1992. szeptember.
9. Solymosi, J., Zagvyvai, P., Nagy, L. Gy.: Dosimetric measurement of the disintegration rate of fission products. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 162, No. 1, 1992. 187–198.
10. Solymosi J.: Környezeti monitorozó kutatásainak újabb eredményei. Vegyészkonferencia, Szombathely, 1992. július 6–8. Vegyészkonferencia előadásösszefoglalók, Ra-0-16-Ra-0-17. Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, 1992.
11. Solymosi J.: Nukleáris környezetellenőrző mérőrendszerek. Akadémiai doktori értekezés, 1992.
12. Erdős E., Soós J., Zagvyvai P., Gujgiczer Á., Solymosi J., Nagy L. Gy., Pintér T.: Eljárás és berendezés radiojód izotópok szelektív elválasztására. Szabadalmi bejelentés. Alapszáma: 5044/88.
13. Erdős, E.: Continuous analysis of radioiodines in NPP primary coolant by permeation method. Technical University Budapest–Tokai University Symposium. Budapest, 1988. 09. 27–28.
14. Soós, J., Erdős, E.: Automated Analysis of radioiodines in NPP primary coolant. Symposium of Tokai University, Tokio, 1989.
15. Erdős E., Soós J.: Radiojódok folyamatos elemzése permeációs módszerrel. Magyar Kémiai Folyóirat, 96, 1990, 9–10. sz., 419–424.
16. Erdős, E., Soós, J., Zagvyvai, P., Zsille, O., Solymosi, J., Nagy, L. Gy.: Radioiodine analysis in NPP primary coolant. 33rd IUPAC Congress, Budapest, 17–22. August 1992. Book of abstracts (1087).
17. Solymosi J., Tömör J., Gaál L.: Eljárás és berendezés atomrobbanások radioaktív termékei által az élő szervezetre gyakorolt sugárveszély mértékének a termékek életkora alapján történő értékelésére. Magyar szabadalom. Lajstromszáma: 177623.
18. Solymosi J., Soós J.: Eljárás és kapcsolási elrendezés fotoelektronokszorozók fotokatódáinak túlterhelés elleni védelmére. Magyar szabadalom. Lajstromszáma: 200240.
19. Solymosi J., Bäumler E., Nagy L. Gy., Gresits I., Gujgiczer Á., Sarkadi A., Kőrösi S., Dorogi L., Vodicska M.: Eljárás és berendezés béta-sugárzó izotópo(ka)t tartalmazó minta aktivitásának mérésére nagyintenzitású gamma-sugárzási háttérben. Magyar szabadalom. Lajstromszáma: 200001.
20. Zagvyvai P., Vajda N., Vodicska M., Solymosi J., Nagy L. Gy., Ambrus P., Kulcsár E., Takács M.: Eljárás atomerőművek primer vízkörében lévő jódizotópok elválasztására radioaktív koncentrációjuk szelektív meghatározásához. Magyar szabadalom. Lajstromszáma: 198 401.
21. Solymosi J., Bäumler E., Nagy L. Gy., Zagvyvai P., Gresits I., Gujgiczer Á., Dorogi L., Takács M., Vajda N., Vodicska M.: Eljárás és berendezés ismeretlen összetételű és/vagy több komponensű, főként hasadási termékekkel kontaminált terepszakaszok sugárszintjének légi felderítésére. Magyar szabadalom. Lajstromszáma: 201161.
22. Solymosi J., Bäumler E., Nagy L. Gy., Zagvyvai P., Gresits I., Gujgiczer Á., Dorogi L., Takács M., Vajda N., Vodicska M.: Eljárás és berendezés ismeretlen összetételű és/vagy több komponensű, főként hasadási termékekkel kontaminált terepszakaszok sugárszintjének földi felderítésére. Magyar szabadalom. Lajstromszáma: 198798.
23. Solymosi J., Bäumler E., Gresits I., Gujgiczer Á., Németh F., Nagy L. Gy., Horváth L., Sarkadi A.: Eljárás és kapcsolási elrendezés radioaktív felületi szennyeződés mérésére. Magyar szabadalom. Lajstromszáma: 201162.
24. Vincze, Á., Hartmann, P., Volent, G., Solymosi, J., Nagy, L. Gy.: A quick method for the determination of  $^{90}\text{Sr}$  in aqueous samples. Austrian–Italian–Hungarian Radiation Protection Symposium. Obergurgl, Austria, 28–30. April 1993 (in press).
25. Solymosi, J., Gujgiczer, Á., Simoncsics, L., Kemenes, L.: Radiological environmental monitoring station for public reference. Austrian–Italian–Hungarian Radiation Protection Symposium. Obergurgl, Austria, 28–30. April 1993 (in press).



IN VIVO RADIOFARMAKONOK:  
A TERVEZÉSI STRATÉGIÁTÓL A MEGVALÓSÍTÁSIG

KÖRNYEI JÓZSEF

(Izotóp Intézet Kft., 1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29—33.)

A nukleáris medicina (in vivo izotópdiagnosztika) fejlődése során mér-földkőnek számított az a változás, hogy a biológiai specifikusságot nem önmaguktól a különböző radionuklidoktól várták, hanem a fiziológiai folyamatok megismerésétől, ill. az azokban szereplő valamely komponens radionukliddal jelzett formájának élő szervezeten belüli megoszlásától. Amíg tehát a 60-as években szinte az "egész periódusos rendszernek" potenciális jelentősége volt a radioizotópok orvosi alkalmazása szempontjából, addig jelenleg már legfeljebb 10-20 radionuklid esetén beszélhetünk tényleges humán felhasználásról. Ez a momentum lényegesen megváltoztatta a radiokémiai kutatás, ill. technológia kidolgozás irányát: amíg korábban a szervetlen kémiai elméletre és gyakorlatra, a besugárzott céltárgyból történő elválasztás területére került a döntő hangsúly, addig ma elsősorban jelzett szerves vegyületek előállítás, a jelzési reakciók megismerése, körülményeinek optimálása képezi a tevékenység fő vonulatát. Egyidejűleg megnövekedett a biológiai, biokémiai ismeretek jelentősége, mindenekelőtt a szervmegoszlás és molekulaszerkezet összefüggéseinek tanulmányozása szempontjából.

In vivo radiofarmakonok esetén a tervezési stratégia legfontosabb eleme a nukleáris medicina igénye. Izotópdiagnosztikai kérdésfeltevés esetén, amikor szervek vagy funkciójuk képi megjelenítése a cél, gamma-sugárzó radionuklidra van szükség, mivel az élő szövetből kilépő fotonok detektálása révén alakul ki a kép. Legjobb felbontóképesség 100-200 keV fotonenergia esetén érhető el, emiatt legnagyobb az igény a 140 keV-es Tc-99m és a 159 KeV-es I-123 radioizotópok iránt. Gyakorlati hozzáférhetőség okán a rutin számára az előbbi nuklid a kiemelkedő: az orvosi izotópdiagnosztikai vizsgálatok mintegy 85%-a a Tc-99m radioizotóppal történik.

Élő szervezetbe beadott sugárterápiás készítmények szempontjából a béta-sugárzó radionuklidok jöhetnek szóba, mivel a béta-részecskék kb. 1,5 cm-es

távolságon belül elnyelődnek a szövetekben, ezáltal fejtvé ki terápiás hatásukat. Példaként a I-131, P-32 és Y-90 radionuklidokat említem meg.

In vivo radiofarmakonok kutatásánál, fejlesztésénél alapvető szempont a szervspecifikus jelleg. Időben először az olyan kémiai okra visszavezethető szervspecifikusságot ismerték fel, mint például a radiojód szelektív dúsulása a pajzsmirigyben vagy a radioaktív foszforvegyületek megjelenése a csontokban. A nukleáris medicina igénye a fejlődés során azonban olyan irányban tolódott el, amelyben biokémiai okok határozzák meg a szervspecifikusságot: azaz a jelzett vegyület szelektíven vesz részt enzim-szubsztrát reakcióban, vagy szelektíven kötődik receptorokhoz, avagy éppen adott immunreakció a specifikusság alapja. Ezekben az esetekben megnövekszik a molekulamodellezés szerepe, mivel a biokémiai kölcsönhatásban a jelzett radioaktív vegyület szupramolekuláris tulajdonságai biztosítják döntő módon a szelektivitást.

Radiofarmakonok tervezési stratégiájában további fontos tényező a humán felhasználás engedélyeztetése, amely az Országos Gyógyszerészeti Intézeten keresztül történik. Minthogy külföldön már törzskönyvezett, ún. reprodukciós radiofarmakonok hazai engedélyeztetési eljárása lényegesen könnyebb, egyszerűbb volt, mint az originális készítményeké, évekig a reprodukció minősült követendő stratégiának. Ez a tevékenység azonban nem szolgai másolást jelentett, hanem az elméletre és gyakorlatra alapuló alkotó munkát, amint ezt a számos sikeres eljárásszabadalom is bizonyítja. Az ismert végtermék mellett tehát mindig megjelentek új ötletek a gyártástechnológiában. A szabadalmaztatási feltételek küszöbön álló változása megköveteli azonban az originális készítmények kidolgozását, amelyben molekulamodellezés, molekulatervezés stratégiai fontosságú tényezővé lép elő. Ez a fejlettebb kutatási, fejlesztési tevékenység azonban részterületek szakértőinek kooperációja nélkül aligha elképzelhető.

A következőkben három gyakorlati példán keresztül mutatom be radiofarmakonok fejlesztési stratégiáját a tervezéstől a megvalósulásig.

A nukleáris medicina néhány évvel ezelőtt megfogalmazott egyik igénye volt a neuroendokrin tumorok képi megjelenítésére és sugárterápiás kezelésére alkalmas radiofarmakon kifejlesztése. Ismert volt, hogy a I-131 jelzett meta-jód-benzil-guanidin, amely noradrenalin analóg, a mellékvesében dúsul, és megjelenik az olyan neuroendokrin tumorokban, mint a pheochromocytoma, neuroblastoma, medulláris carcinoma. Ennek a vegyületnek az előállítására olyan radiohalogénezési eljárást dolgoztunk ki, amelyben a szervetlen ioncserélők területén végzett korábbi kutatásaink eredményei értek technoló-

giává, nevezetesen a jelzésben részt vevő szervesetlen ioncserélő (kristályos cirkónium-foszfát-foszfát) mátrixa egyidejűleg növeli a jelzési hatásfokot és köti meg az el nem reagált szabad radiojód maradékát. Kiemelendő az eljárás "környezetbarát" jellege, mivel a szervesetlen mátrixhoz kötött maradék radiojód könnyen kezelhető, kis térfogatú radioaktív hulladékként jelenik meg. A szóban forgó jódozási eljárás ma magyar szabadalom, és alkalmas mind a diagnosztikai felhasználású, mind a terápiás célú jelzett készítmény előállítására. Mindkét esetre az Országos Gyógyszerészeti Intézet a forgalomba-hozatali engedélyt megadta.

A második példa a debreceni ciklotronban előállított I-123 orvosi alkalmazásához kapcsolódik. Ismeretes, hogy ezen radionuklid fizikai felezési ideje 13 óra, ami az országon belüli vasúti szállítás időigényével már összemérhető. Ebből következik, hogy ha I-123-mal jelzett vegyületek előállítása a ciklotronban történne, azok fajlagos aktivitása a szállítás folyamán nem elhanyagolható mértékben csökkenne, ami a leképezés minőségének romlását eredményezné. Nagy fajlagos aktivitású I-123-Heptadekánsav, ami a szívizomban lejátszódó zsírsav metabolizmus kinetikájának képsorozatból történő meghatározására alkalmas, célszerűen a felhasználás helyszínén, a kórházi laboratóriumokban állítandó elő. Ez a kétségkívül gyakorlati igény képezte fejlesztési stratégiánk kiindulópontját. A felhasználás helyén végezhető radioizotópos jelzés a szabadalmaztatott IODOBELL-rendszerünkkel vált lehetségessé. Valamennyi nem radioaktív komponens (jelzendő heptadekánsav, emulgeátor, steril puffer, baktérium-szűrő, üres steril elővákuumozott ampulla) készletezett formában kerül kiszállításra. A jelzés műveletei a I-123-NaI hozzáadásából, a IODOBELL-hevítőkemence által biztosított program szerinti hőkezelésből, az ömledék oldatba viteléből, az izotóniás oldat steril szűréséből tevődnek össze. Az Országos Gyógyszerészeti Intézet által engedélyezett eljárással kb. 35-40 perc alatt készíthető el a radioaktív injekció a felhasználás helyszínén. Szívizom metabolizmus kinetikai vizsgálat ischemiás és cardiomyopathiás esetekben indikált a gyakorlat számára, ugyanakkor kiemelkedő a jelentősége az orvosbiológiai-kardiológiai kutatásban.

A radiofarmakonok fejlesztésében a jövőt a tervezett molekulák jelentik. A harmadik példában a vese tubuláris funkciójának vizsgálatára alkalmas radiofarmakon kifejlesztésével kapcsolatos szempontokat mutatom be. Vese-funkció vizsgálatokor a "klasszikusnak" tartott készítmény a I-131-Hippurán. A I-131 radionuklid azonban gamma-foton kibocsátása mellett egyidejűleg béta-sugárzó is; humán alkalmazásakor egyrészt a betegek sugárterhelése viszonylag nagy, másrészt a képalkotás minősége sem tekinthető optimálisnak.

A I-131-Hippurán felváltása Tc-99m radionukliddal jelzett vegyülettel tehát a nukleáris medicina igen fontos igényévé vált. A kulcskérdést úgy lehetett megfogalmazni, hogy mi az oka a hippurán nagy hatásfokú tubuláris szekréciójának. Biokémiából ismeretes, hogy enzim-szubsztrát kölcsönhatás képezi a tubuláris ürülés alapját. Ennek molekulaszervezeti következménye, hogy olyan komplexképző ligandumra van szükség, amely az enzim számára felismerhető elrendezésben tartalmaz 3 oxigénatomot, hasonlóan a hippurán savamid kötése oxo-oxigénje és a szabad karboxil-csoportja oxigénjeinek térbeli elrendezéséhez. Ez a geometria a Tc-99m radionukliddal jelzett etilén-L-dicisztein molekulában az egyik karboxilcsoport oxigénjei és a Tc-oxo-oxigénje térbeli helyzete révén megvalósul. Technikai kérdés, hogy a kvantitatív mértékű jelzéshez szükséges extrém lúgos pH-t, ill. az injekcióhoz a visszasemlegesítést a készletezésnek biztosítani kell. Az erre a célra kidolgozott háromampullás készletünk a klinikai rutin számára ad lehetőséget a Tc-99m-etilén-L-dicisztein injekció elkészítésére. Mind a preklinikai, mind az Országos Gyógyszerészeti Intézet által engedélyezett humán vizsgálatok egyértelműen bizonyították, hogy a szóban forgó Tc-99m vegyület reális alternatívát jelent a I-131-Hippuránhoz képest.

Mindezek a példák bizonyítják, hogy a radiokémia egyik új továbbfejlődési iránya az élő szervezetben végrehajtott diagnosztikai célzatú radioaktív nyomjelzés, ill. sugárterápiás kezelés megvalósításához szükséges kutatás és technológia kidolgozás. Ami a közeljövőt illeti, az orvosi kérdések egy sarkalatos területéhez kapcsolódva dolgozunk a reverzibilisen és irreverzibilisen károsodott szívizom izotópdiagnosztikai megkülönböztetésére alkalmas, azaz a szívizom túlélőképességének meghatározását lehetővé tevő jelzett vegyületek kutatásán, fejlesztésén.



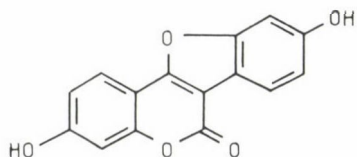
## AZ IPRIFLAVON TÖRTÉNETE (1969–1993)

NÓGRÁDI MIHÁLY

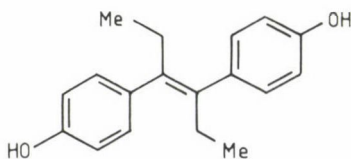
(MTA Alkaloidkémiai Tanszéki Kutató Csoport)

Az ipriflavon, mely a hazánkban csontritkulás gyógyítására alkalmazott Osteochin nevű gyógyszer hatóanyaga, különleges helyet foglal el a magyar gyógyszeripar és gyógyszerkutatás történetében. Nemcsak új molekuláról van szó, hanem olyanról, mely új típust is képvisel, azaz nem valamely gyógyszerként már bevált vegyület többé-kevésbé módosított változata. Végül az ipriflavon mindmáig az egyetlen orálisan és tartósan adagolható, hatékony, nem toxikus, nem hormonhatású és viszonylag olcsó gyógyszere egy népbetegségnek tekinthető kórnak, a csontritkulásnak.

Az ipriflavon története a harmincas évekre nyúlik vissza, amikor Ausztráliában a szarvasmarhák körében kóros jelenségekre figyeltek fel, amelyeket hamarosan vissza lehetett vezetni az általuk igen nagy mennyiségben elfogyasztott lóhere és lucerna izoflavonoid-tartalmának ösztrogén hatására. A természetes izoflavonoidok ösztrogén hatása elég gyenge, azonban nagy mennyiségben fogyasztva ez a hatás akkumulálódik és az említett kóros jelenségeket váltja ki. Egy jellegzetes természetes izoflavonoid, a kumesztrol és egy mesterséges, közepesen erős ösztrogén, a stilbösztrol szerkezeti analógiája szembevetendő.



kumesztrol



stilbösztrol

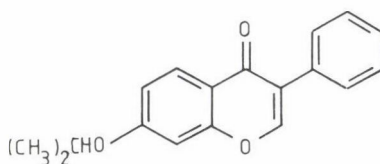
1. képlet



1969-ben Feuer Lászlónak, a Chinoin akkori fejlesztési főmérnökének támadt az az ötlete, hogy az izoflavon váz megfelelő módosításával esetleg olyan származékok készíthetők, amelyek a szteroidok másik fő hatását, az anabolikus hatást valósítják meg, sőt, legkedvezőbb esetben, anabolikusan aktív, de nem ösztrogén vegyületeket is fel lehet kutatni.

Ezen a nyomon elindulva intenzív munka kezdődött a BME Szerves Kémiai Tanszékének akkor már régóta flavonoidok szintézisével foglalkozó csoportjában, és 5 év leforgása alatt mintegy kétszáz izoflavon származék készült el.

Az eredeti cél az volt, hogy a vegyületeket takarmányhasznosítás növelésére alkalmazzák, azaz azonos takarmányfogyasztás mellett nagyobb hústermelést érjünk el. A kipróbálás 1969 és 1971 között kezdetben patkányon és csirkén történt, nem a legprecízebb feltételek mellett. Eleinte a külső vizsgálok szinte hihetetlen, 20-30%-os eredményekről számoltak be, ami később a szerényebb, állatfajtól és körülményektől függő, de még mindig értékes 6-10%-ra mérséklődött. Az első 39 megvizsgált vegyület közül 1970 januárjában a 7-izopropoxi-izoflavon, azaz az ipriflavon került kiemelésre. Bár a 7-etoxi származék hatása is hasonló volt, ez utóbbi szabadalmilag nem volt védhető.



7-izopropoxi-izoflavon  
(ipriflavon)

## 2. képlet

Az állattenyésztési alkalmazás kísérletei egészen 1980-ig folytatódtak, borjúra, malacra és más haszonállatokra is kiterjesztve. Időközben ki kellett dolgozni a hatóanyag nagyobb tételben való előállítását is, mely már részben a Chinoin gyárban történt. Az ipriflavon mezőgazdasági alkalmazását végül a takarmány premixek jelentős állami ártámogatása ölte meg: a premix-hez kevert ipriflavon költsége növelte volna az ártámogatást, és ezt az állam már nem vállalta.

Az alkalmazási kísérletekkel párhuzamosan a biológiai-toxikológiai háttér kidolgozása, Feuer László fáradhatatlan munkájának köszönhetően jól haladt, és igen érdekes, továbbmutató eredményeket hozott.

Igen fontos volt annak kimutatása, hogy az ipriflavonnak nincs ösztrogén hatása. Ez már 1970-ben állatkísérletekben bizonyosodott. Szükségessé vált azonban annak bizonyítása is, hogy az elfogyasztott hús révén az emberi szervezetbe esetleg bejutó ipriflavon-maradványok nem okoznak-e bajt. Ezért a Chinoin az EIT-től engedélyt kért és kapott 1972 áprilisában humán vizsgálatokra. Ezt az engedélyt azonban Feuer László nemcsak a szükséges körben használta fel, hanem egy sor gyógyintézményben a legkülönbözőbb hatásokra vizsgálattatta meg a vegyületet. Erre a cselre az EIT később rájött, és engedélyét visszavonta, illetőleg korlátozta, de akkorra már igen sok érdekes eredmény birtokába jutottunk. Ezek egyike, a párhuzamosan folyó állatkísérletek eredményeivel összezsengve egy új alkalmazás felé mutatott.

Ugyanis még a kezdetekkor (1970. július), a súlyhozamnövelő hatás kutatásakor patkányokkal úsztatási kísérleteket végeztek, amelyekből kiderült, hogy az ipriflavonnal kezelt állatok vízbe dobva hosszabb ideig tudták magukat a víz felett tartani. Későbbi biokémiai kísérletek ezt az ún. oxigén-megtakarító hatással, azaz a mitokondriumok gazdaságosabb működésével értelmezték. E megfigyelés alapján merült fel az ipriflavonnak az anoxiás állapottal összefüggő anginás szívpanaszok kezelésére történő alkalmazásának lehetősége. Ez az ötlet és a mezőgazdasági alkalmazás lehetőségének fokozatos elapadása 1972-től kezdve a fejlesztés súlypontját az antianginás alkalmazás felé tolta el.

Igy került sor számos biokémiai kísérletre is, többek között a kalciumháztartás vizsgálatára, melynek során az ipriflavon in vitro kalcium retenciós hatására derült fény. E megfigyelés alapján merült fel az az ötlet, hogy az ipriflavont csontbetegségek befolyásolására is kipróbálják. Ilyen irányú kísérletek 1974-től, biztató eredménnyel a pécsi klinikán és Halle-ban folytak, azonban ez a vonal, több okból, részben az antianginás alkalmazásra helyezett súlypont miatt, nem került alaposabb kimunkálásra.

Az ipriflavon karrierjében a fordulatot Feuer Lászlónak 1979 januárjában a Lancet-ben, ebben a tekintélyes angol folyóiratban az ipriflavonról megjelent cikke hozta meg, amire felfigyeltek az egyik legnagyobb japán gyógyszercég, a Takeda emberei. Budapesti, majd osakai tárgyalásokat követően 1979 májusában együttműködési szerződés jött létre az említett céggel az ipriflavon kipróbálására. A dokumentumok átvizsgálása után a Takeda közölte, hogy őket az antianginás alkalmazás nem érdekli, mert ilyen indikációval már igen sok gyógyszer van forgalomban, viszont igen ígéretesnek találják az oszteoporózis-ellenes hatást. Villámgyorsan elvégzett patkánykísérletekben megerősítették a magyar eredményeket, majd 1980 augusztusában

megindították a klinikai kipróbálás engedélyeztetését. A vizsgálatok 1981 májusától 1987 augusztusáig folytak, a végleges regisztrálás 1988 szeptemberében történt meg, és már ugyanezen év december 1-jén egy nagyszabású fogadás keretében Osten néven forgalomba hozták a gyógyszert.

Ezt megelőzte az a nem kis fáradságot és leleményt követelő, főleg a Chinoinban, kisebb részben a BME Szerves Kémiai Tanszékén végzett fejlesztő munka, melynek eredményeként sikerült az ipriflavont a japán fél minden rigolyáját kielégítő minőségben előállítani. Így, az eredeti megállapodástól eltérően, a hatóanyagot mind a mai napig nem a Takeda cég, hanem a Chinoin gyártja.

Mindezek után azt várnánk, hogy az ipriflapon a Rubik-kockához hasonló világkarriert futott be. Ez azonban sajnos nem így van. Egy amerikai cég még a nyolcvanas évek vége felé viszonylag jelentős összegért opciót vásárolt az ipriflavonra, de annak fejlesztésébe bele sem fogott. Az érlelődő japán siker nyomán a legkülönbözőbb szintű érdeklődők éveken át szinte egymásnak adták a kilincset, de ebből csak három ízben született megállapodás. Így 1988 novemberében a belga Therabel cég kötött szerződést az ipriflavonnak a Benelux-államokban történő bevezetésére, mely 1993 végére várható. Az olasz Chiesi cég hamarabb kezdte el a munkát, és 1990-ben már forgalomba tudta hozni a gyógyszert Osteofix néven. Váratlanul gyorsan megvalósult az ipriflapon bevezetése Argentínában, ahol Ipriosten néven árulják.

A jelentősebb piacokra való betörést és világcégekkel magyar részről elfogadható anyagi feltételekkel megköthető megállapodásokat szinte minden esetben az a körülmény torpedózta meg, hogy Magyarországon a szer nem volt törzskönyvezve, és a tárgyalások legtöbbször időpontjában még a klinikai kísérletek sem indulhattak meg. Nem titkolható, hogy néhány lelkes klinikustól eltekintve a legdöntőbb fórumokon az ipriflapon közömbös, ha nem ellenséges fogadtatásra talált. Bár kijelölt helyeken ideiglenes forgalomba hozatali engedély birtokában ipriflapon kezelésben lehet betegeket részesíteni, az osteochin végleges engedélyezése ezen előadás elhangzásakor (1993. május) még nem történt meg.

Itt kell megemlékezni arról a szomorú körülményről, hogy Feuer László, akit vitathatatlanul az ipriflapon szellemi atyjának kell tekintenünk, és akinek elkötelezettsége nélkül fejlesztése már a kezdetekkor kiulladt volna, 1984 májusában váratlanul elhunyt.

Az ipriflapon kifejlesztésében a BME részéről Antus Sándor, Farkas Loránd(†), Gottsegen Ágnes, Streliszky János és Vermes Borbála nevét, a Chinoin részéről Kállai Tamás, Szüts Tamás, Lányi György, Ledniczky László és Bendeffy Istvánné nevét tartom szükségesnek megemlíteni, tudva, hogy ennél sokkal többen végeztek jelentős munkát.

## FEROMONOK SZINTÉZISE ÉS FELHASZNÁLÁSA

NOVÁK LAJOS

(Budapesti Műszaki Egyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 1111 Budapest, Gellért tér 4.)

A feromonok az élőlények kemoszenzoros kommunikációjának anyagai. Más fogalmazásban olyan anyagok, amelyeket az egyik egyed választ ki, és valamelyik fajtatárs szaglószerven vagy emésztőrendszeren keresztül észlel és benne jellegzetes magatartási vagy élettani választ vált ki. Jelentős szerepet játszanak az ivaregyedek egymásra találásában, a társulásalkotó rovarok életének szabályozásában, a táplálékszerzésben és a védekezésben.

A feromonok közül a rovarferomonok különösen jelentősek, mert nagy fajlagos aktivitásuk és fajtaspecifitásuk miatt előnyösen alkalmazhatók a korszerű környezetkímélő növényvédelemben, az erdőink védelmében és az ember környezetében megtelepedett rovarok elleni küzdelemben.

Az elmúlt húsz évben foglalkoztunk több, hazánkban jelentős kártevő rovarfajta feromonjainak szerkezetfelderítésével, a feromon komponensek sztereokontrollált szintézisével és felhasználásukkal a kártevők elleni védekezésben. A vizsgált rovarfajok feromonjai közül néhányat mutatok be.

A lepkefajták általában hosszú szénláncú alkenil-acetátokat használnak szexferomontként. Közülük foglalkoztunk az alábbi fajták feromon extraktumainak analízisével, és eljárásokat dolgoztunk ki a feromon komponensek előállítására.

Káposzta bagolylepke (Mamestra brassicae) /1/

(Z)-11-hexadecén-1-il acetát

(Z)-11-heptadecén-1-il acetát

Vetési bagolylepke (Agrotis segetum Scotia segetum) /2/

(Z)-7-dodecén-1-il acetát

(Z)-9-tetradecén-1-il acetát

(Z)-5-decén-1-il acetát

Gamma bagolylepke (Autographa gamma) /3/

(Z)-7-dodecén-1-il acetát

(Z)-7-dodecén-1-ol



Foglalkoztunk a jelentős kertészeti kártevő Synanthedon fajták feromon elegyeinek szintézisével. A csoportba tartozó rovarok rendszeren izolált ket-  
tőskötéseket tartalmazó alkadienil-acetát sztereoizomerek elegyét használ-  
ják szexferomonként.

Almaszitkár (Synanthedon myopaeformis) /4, 5/

95 % (Z,Z)-3,13-oktadekadién-1-il acetát

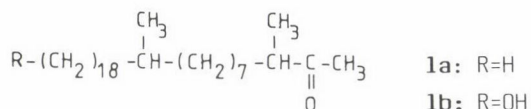
3% (3E,13Z)-3,13-oktadekadién-1-il acetát

2% (3Z,13E)- és (3E,13E)-3,13-oktadekadién-1-il acetát

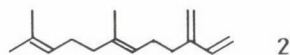
Tarka szőlőmoly (Lobesia botrana) /6, 7/

(7E,9Z)-dodekadién-1-il acetát

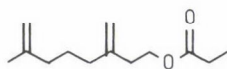
Eljárásokat dolgoztunk ki a német csótány (Blattella germanica) szexfe-  
romon komponenseinek -- 3,11-dimetil-2-nonakozanon (**1a**) és 29-hidroxi-3,11-  
dimetil-2-nonakozanon (**1b**) -- előállítására /8/.



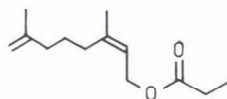
Racionális szintézist dolgoztunk ki a levéltetvek (Aphidina) riasztó-  
feromonjának -- (E)- $\beta$ -farnezen (**2**) -- előállítására /9/.



Eljárásokat dolgoztunk ki a kaliforniai pajzstetű (Quadraspidiotus per-  
niciosus) szexferomon komponenseinek -- 3-metilén-7-metil-7-oktén-1-il pro-  
pionát (**3**) és 3,7-dimetil-2(Z),7-oktadién-1-il propionát (**4**), 3:2 arányú  
elegy -- előállítására /10, 11/.



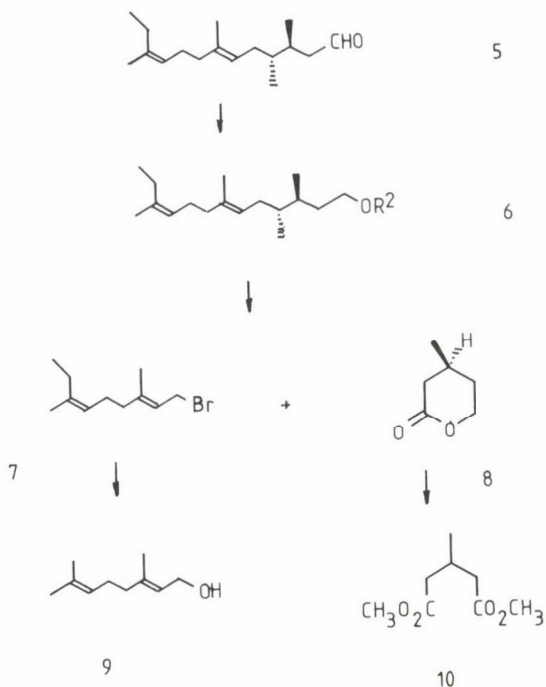
**3**



**4**

A szintetikus munkáinkat a fáraóhangya (Monomorium Pharaonis) nyomjelző  
feromonja, a (+)-faranal (1. ábra, **5**), példáján mutatom be /12, 13/.





1. ábra

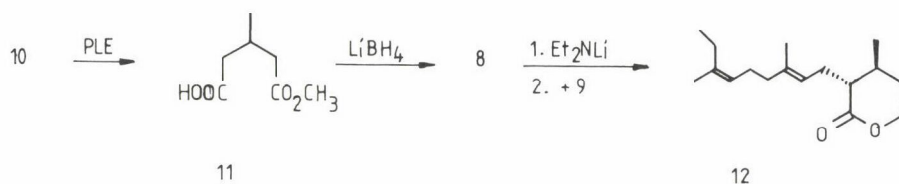
Az ábra a (+)-faranál retroszintetikus analízise alapján kiválasztott szintézis stratégiánkat mutatja.

A szintézisben a funkciócsoport-transzformációk (6) és a kiralitáscentrumoknál (C<sub>4-5</sub>) történt szétválasztás után nyert szintézisekvivalenseit (7 és 8) a természetes forrásból könnyen nyerhető geraniolból (9) és a prokiralis metil-(3-metil-glutarát)-ból (10) állítjuk elő. A szintézisünk fontosabb részleteit a 2. ábra tartalmazza.

A királis intermedier (8) szintézisében a glutarátot disznómáj észteráz enzimrendszerrel hidrolizáltuk, és a nyert (R)-konfigurációjú monoészter (11) észterszelektív redukciójával a királis laktont (8) kaptuk.

A szintézis kulcslépésében a laktonból képezett enolátot reagáltattuk (6Z)-homogeranil-bromiddal (9). A reakcióban 96%-ban a kívánt sztereoizomer képződött (12), amit rutin reakciókkal, a 16a–e intermediereken keresztül, (+)-faranállá alakítottunk.

A feromonok felhasználására az alábbi technikák alkalmazhatók:



16a: X =  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , Y = H

b: X =  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , Y = OTHP

c: X = OH, Y = OTHP

d: X =  $\text{OMs}$ , Y = OTHP

e: X = H, Y = OH

## 2. ábra

### 1. Rajzás előrejelzés (monitoring)

Feromon csapdák kihelyezésével meghatározható a rovarfajta előfordulása és szaporodási ciklusa. Ennek megfelelően időzíthető az inszekticid használata, ami 20-30%-kal csökkenti a környezet peszticid terhelését. A módszert világszerte alkalmazzák.

### 2. Tömegcsapdázás (mass trapping)

Nagyszámú rovarcsapda kihelyezésével a terület rovarmentesíthető. Jó eredményeket értek el erdészeti kártevők és raktári kártevők elleni védekezésben.

### 3. Légtértlítés (mating disruption)

A védendő terület felett magas feromonkoncentrációt tartva a rovarokhoz megtévesztő információt juttatunk, és így megakadályozzuk a hímek és nőstények találkozását. A módszer csak néhány esetben adott kielégítő eredményt.

### 4. Feromonnal kezelt inszekticidek alkalmazása (attract and kill)

A módszer a feromonok csalogató hatását kombinálja a hagyományos inszekticidek hatékony ölő hatásával.

A kutatómunkában az alább felsorolt kollégák vettek részt: Szántay Csaba, Rohály János, Poppe László, Kovács Péter, Kolonits Pál, Majoros Béla

(Budapesti Műszaki Egyetem, Szerves Kémiai Tanszék); Baán Gábor, Vinczer Péter (MTA Központi Kémiai Kutató Intézet); Tóth Miklós, Szőcs Gábor, Ujvári István (Növényvédelmi Kutató Intézet).

A kutatások támogatásáért a Bábolnai Környezetbiológiai Központnak, az EGIS Gyógyszergyárnak és az Országos Tudományos Kutatási Alapnak mondunk köszönetet.

#### Irodalom

1. Novák, L., Tóth, M., Balla, J., Szántay, Cs.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 102, 135—140 (1979).
2. Tóth, M., Szőcs, G., Majoros, B., Bellas, T. E., Novák, L.: J. Chem. Ecol. 9, 1317—1325 (1983).
3. Tóth, M., Jakab, J., Novák, L.: Z. Angew. Entomol. 90, 505—510 (1980).
4. Vinczer, P., Baán, G., Novák, L., Szántay, Cs.: Tetrahedron Lett. 25, 2701—2704 (1984).
5. Vinczer, P., Baán, G., Juvancz, Z., Novák, L., Szántay, Cs.: Synth. Commun. 15, 1257—1270 (1985).
6. Szántay Cs., Novák L., Majoros B., Kis-Tamás A., Jurák F., Ujvári I.: Eljárás 7(E),9(Z)-alkadienol származékok előállítására. Magyar Szabadalom 181328 (1981. 05. 15.).
7. Ujvári, I., Kis-Tamás, A., Novák, L.: J. Chem. Ecol. 11, 113—119 (1985).
8. Baán, G., Novák, L., Kis-Tamás, A., Szántay, Cs.: Croatica Chem. Acta 59, 177—181 (1986).
9. Poppe, L., Novák, L., Szántay, Cs.: Synth. Commun. 17, 173—179 (1987).
10. Novák, L., Poppe, L., Kis-Tamás, A., Szántay, Cs.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 118, 17—23 (1985).
11. Novák, L., Poppe, L., Szántay, Cs.: Synthesis 1985, 939—941.
12. Poppe, L., Novák, L., Kolonits, P., Batta, A., Szántay, Cs.: Tetrahedron Lett. 27, 5769—5772 (1986).
13. Poppe, L., Novák, L., Kolonits, P., Batta, A., Szántay, Cs.: Tetrahedron 44, 1477—1487 (1988).

## HEVIZOS: ALAPKUTATÁSTÓL A GYÓGYSZERIG\*

ÖTVÖS LÁSZLÓ

(Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete;  
H-1025 Budapest, Pusztaszeri út 59—67.)

A biopolimerek szerkezetének, tulajdonságainak, valamint átalakulásainak vizsgálata a biokémia és a biofizika mellett a természetes anyagokkal foglalkozó szerveskémiai kutatásban is központi helyre került az elmúlt évtizedekben. Intézetünkben a hatvanas évek végétől foglalkozunk a biopolimereken végbemenő reakciók sztereokémiájának vizsgálatával. A témakörből 1975-ben két közlemény jelent meg a Tetrahedron Letters-ben, amelyek a bifunkciós alkilezőszerek és a DNS közötti reakcióban a reaktáns térkémiaili tulajdonságainak a reakcióképessegre gyakorolt hatását tárgyalták /1, 2/. Megállapítottuk, hogy a reakciókészséget alapvetően három tényező határozza meg:

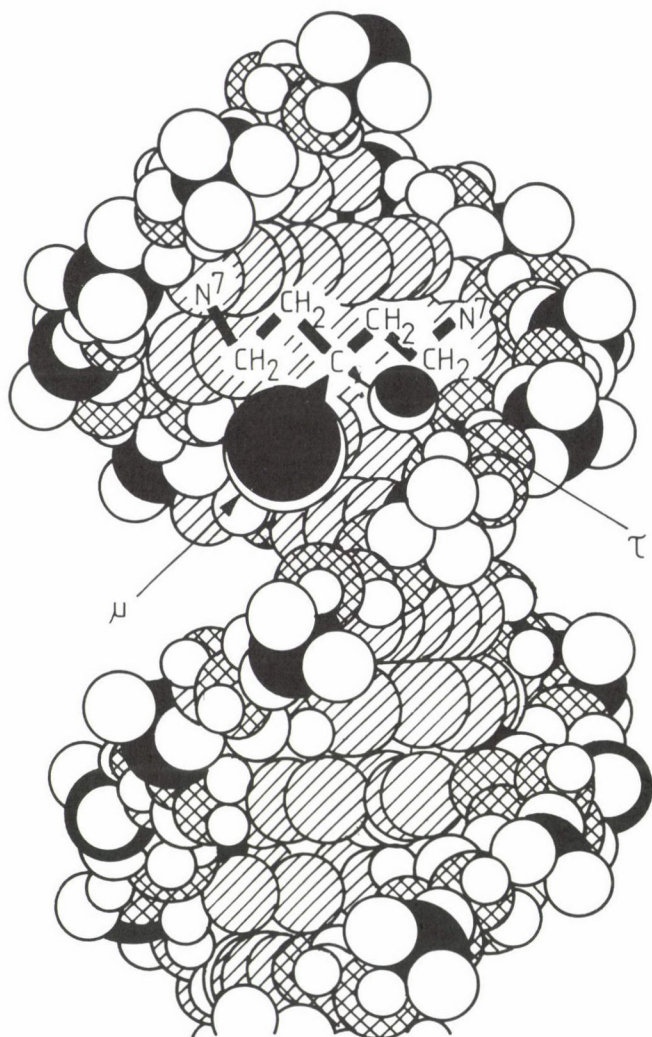
1. az alkilező centrumokat összekötő lánc hosszúsága,
2. a láncon helyet foglaló szubsztituensek térkitöltése,
3. a szubsztituens orientációja.

Az a szubsztituens ( $\tau$ ), amelyik a DNS felé orientálódik, térkitöltésétől függően, alapvető módon befolyásolja a reakcióképesseget, míg a másik irányban, a DNS-től kifelé elhelyezkedő szubsztituens ( $\mu$ ) a reaktivításra alig gyakorol hatást (1. ábra).

Ezek az eredmények képezték alapját az úgynevezett "kompressziós és orientációs sztérikus effektus" elméletnek, amelyet a későbbiekben sikeresen alkalmaztunk számos receptor kötődési és enzim katalizálta folyamat specifikitási kérdéseinek magyarázatára /3--7/. A vizsgálatok az alapkutatási eredményeken kívül, gyakorlati haszonnal is jártak, ugyanis a DNS keresztkötéses reakcióiban alkalmazott vegyületek közül a DiAcDAD (1,2-5,6-dianhidro-3,4-

---

\*A közlemény a Magyar Tudományos Akadémia 1993. évi közgyűlésén (május 11-én) elhangzott előadás alapján készült.



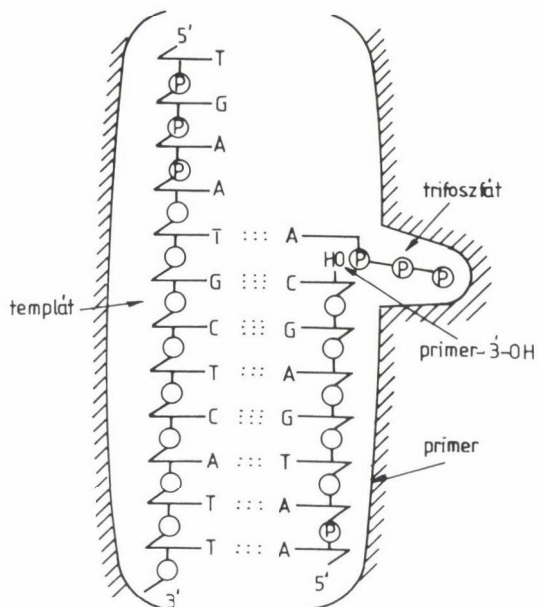
1. ábra. A DNS-be beépült bifunkciós alkilezőszer szubsztituenseinek orientációja

diacetil-galaktitol) és a DiSuDAD (1,2-5,6-dianhidro-3,4-diszukcinil-galaktitol) hatékony citosztatikumként jutott el a klinikai vizsgálatokig.

Az enzimek között az egyik legáltalánosabb és legfontosabb folyamat a polimeráz katalizálta nukleinsav szintézis. Az említett elméletet ennek a reakciónak a vizsgálatára is alkalmazni kívántuk.

A reakciók szubsztátjai nukleotid trifoszfátok, amelyek eredetüket tekintve két nagy csoportra oszthatók:





2. ábra. A DNS polimeráz-I által katalizált reakcióban részt vevő partnerek Kornberg szerint

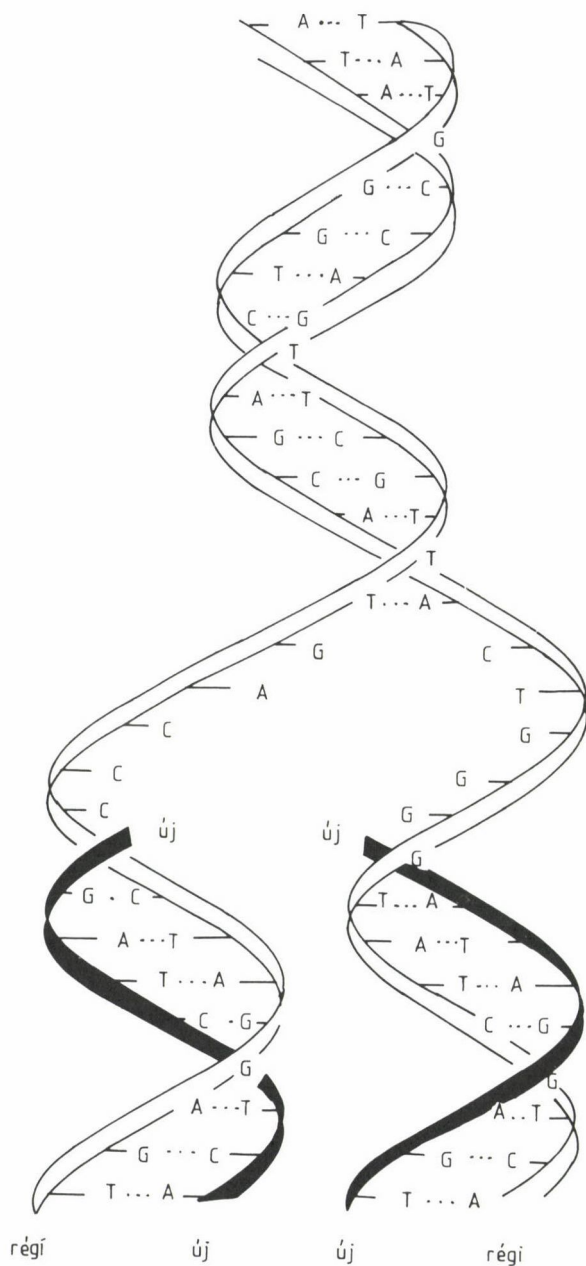
1. természetes bázisokat -- mint timin, citozin, adenin, guanin -- tartalmazó trifoszfátok,

2. a nem természetes bázisokat tartalmazó trifoszfátok.

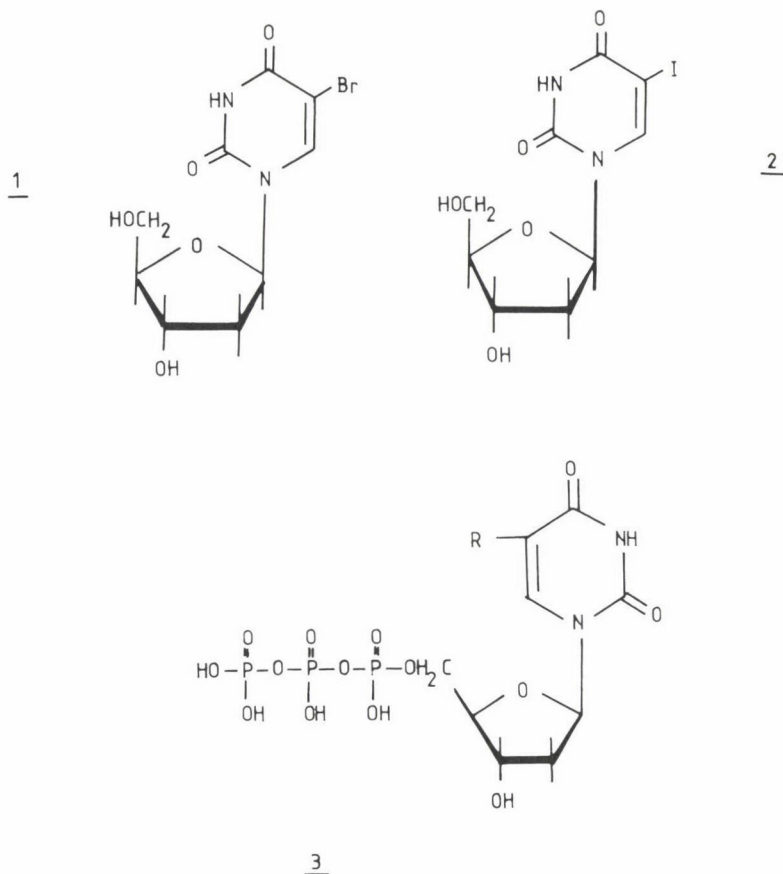
A reakcióban az enzimen, a szubsztráton és egy láncnövekedést indító "primer" oligonukleotidon kívül, alapvető jelentőségű egy polinukleotid templát jelenléte (2. ábra).

Természetes bázisokat tartalmazó szubsztrátok esetén, mint ahogy azt Watson és Crick korszakalkotó felfedzése óta tudjuk, a templát bázis szekvenciája ad utasítást a keletkező új DNS-szál szerkezeti milyenségére. A guanin mindig a citozin az adenin--timin, a timin--adenin, a citozin--guanin bázist tartalmazó nukleotid egység beépítésére ad utasítást (3. ábra). Ez az utasítás a genetikai információátadás alaptörvényszerűsége.

Addig, amíg a természetes bázisokat tartalmazó DNS-szintézis szubsztrát-specificitása a hetvenes évek elejére ilyen módon teljesen ismertté vált és egyértelműen templát determinált folyamatként jellemezhető, 1975-ben a nem természetes bázisokat tartalmazó DNS-ek szintézisének szubsztrátspecificitására még nem volt semmilyen magyarázat, holott a 70-es évek elején az 5-bróm-2'-dezoxiuridint (1), ill. trifoszfátját már széles körben használták



3. ábra. A DNS replikációja Watson és Crick hipotézisének megfelelően



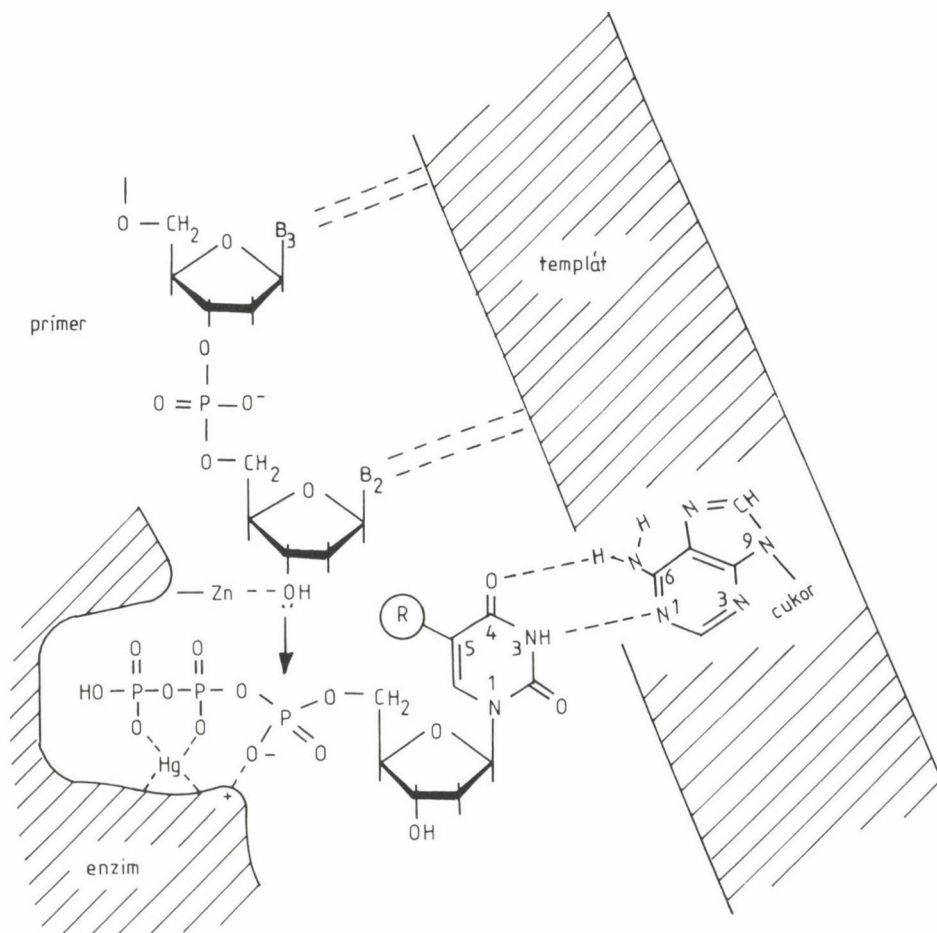
4. ábra

molekulárbiológiai kísérletekben, az 5-jód-2'-dezoxiuridin (2) pedig gyógyszerként került alkalmazásra a szemgyógyászatban, egy igen súlyos betegség, a herpeszvírus okozta keratitisz gyógyítására.

Mi először 5-alkil szubsztituált dezoxiuridin (3) trifoszfátok felhasználásával a nem-természetes bázisokat tartalmazó DNS-ek szubsztrátspecifikációs törvényszerűségeit kívántuk tisztázni (4. ábra).

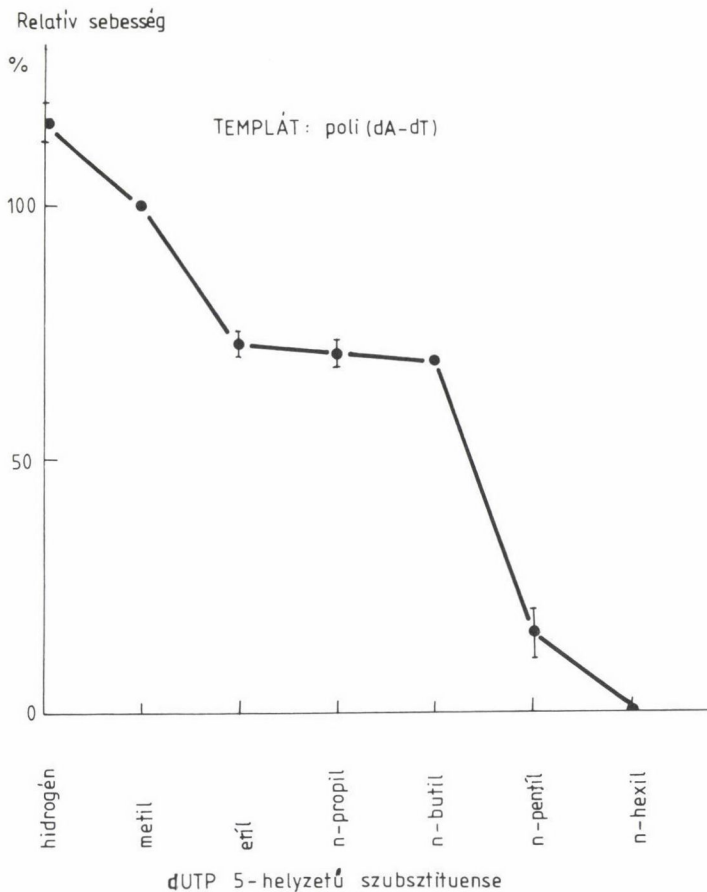
Feltételeztük, hogy itt is a korábban megismert térkémi paraméterek, tehát a lánchosszúság, a térkitöltés és a szubsztituens orientációja játszószák a döntő szerepet.

Az 5. ábra a DNS polimeráz aktív centrumát mutatja sematikus ábrázolásban. A reakció úgy játszódik le, hogy a növekvő lánc 3'-hidroxil-csoportja,



5. ábra. Az 5-alkil-2'-deoxiuridin trifoszfát elhelyezkedése a DNS polimeráz-I (Kornberg enzim) aktív centrumában

nukleofil támadást intéz a szubsztrát  $\alpha$ -foszforatomja ellen. Mivel a pirimidin bázis egyértelműen meghatározott módon kötődik a templáthoz az NH- és CO-csoportok révén, az 5-helyzetű szubsztituens kényszerűen olyan orientációt vesz fel, hogy a növekvő lánc 3'-helyzetű hidroxilcsoportja felé helyezkedjen el. Ha a szubsztituens rövid, mint a metilcsoport vagy n-propilcsoport, a hidroxilcsoportnak a nukleozidtrifoszfát  $\alpha$ -foszforatomjára történő nukleofil támadását nem akadályozza. Amennyiben a szubsztituens hosszát növeljük, elérkezünk egy olyan hosszúsághoz, ami gátolja, ill. lehetetlenné



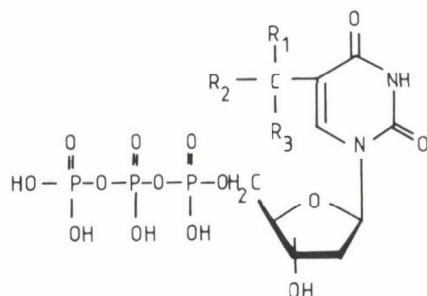
6. ábra. Az 5-helyzetű szubsztituens lánc hosszának hatása a beépülés sebességére

teszi a hidroxilcsoport támadását. Ez számításunk szerint n-pentil vagy még inkább a n-hexil szubsztituensnél következik be /8/. A tárgyalt térbeli elrendeződés ad magyarázatot az 5-helyzetben 1-alkenil /9/ és 1-alkinil /10/ szubsztituenset tartalmazó 2'-dezoxiuridinek szubsztrátspecifitására is.

Kísérleteink a predikciót teljes mértékben igazolták (6. ábra). A poli/dA-dT/ templát és Kornberg-polimeráz alkalmazásakor a 5-n-pentil-2'-dezoxiuridin beépülése nagymértékben lecsökken a timidinhez viszonyítva, míg az 5-hexil-2'-dezoxiuridin egyáltalán nem volt szubsztrátja a polimeráznak, az elméleti megfontolással teljes összhangban /8/.

A szubsztrátspecifitást meghatározó harmadik térkémiiai faktor a megfelelően orientált szubsztituens térkitöltése. Ennek a hatásnak a vizsgálá-

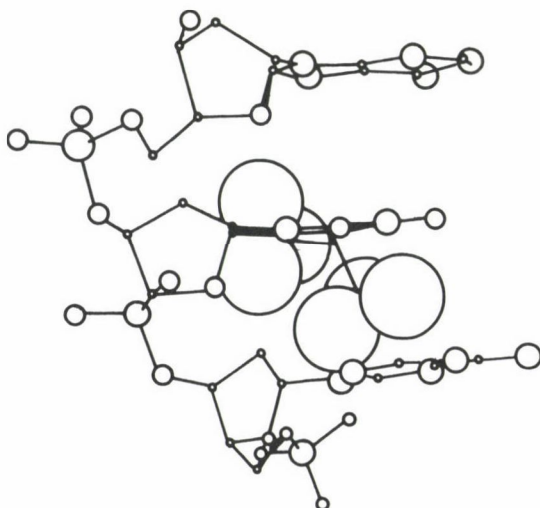




7. ábra. Növekvő térkitöltésű 5-alkil szubsztituens-t tartalmazó dezoxiuridin trifoszfátok

tára olyan dezoxiuridin trifoszfátokat szintetizáltunk, amelyekben a timidin metilcsoportjának hidrogénatomjait rendre egy, két és három metilcsoporttal helyettesítettük (7. ábra).

Mivel ezek az R-szubsztituensek nem gátolhatják a 3'-OH csoport támadását, itt egy másik effektussal kell számolni. A számítógépes analízis azt mutatta, hogy az 5-terc-butil- vagy az 5-izopropil-2'-dezoxiuridin (IPDU) egyáltalán nem épülhet be a DNS-be. Az izopropil-szubsztituens metilcsoport-



8. ábra. A DNS-be beépült IPDU 5-helyzetű izopropilcsoportjának sztérikus interakciója a szomszédos bázissal

1. táblázat

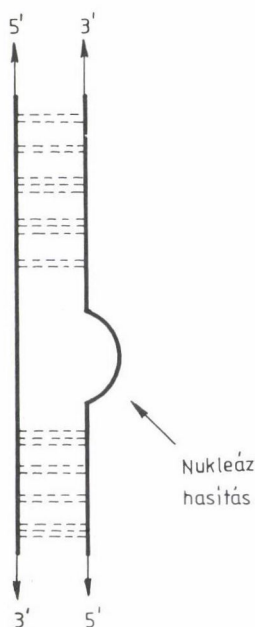
Timidin, 5-izopropil- és 5-terc-butil-dezoxiuridin trifoszfátjainak beépülése a DNS-be

Vegyület (trifoszfát)	Relatív beépülés (%)
timidin	100
5-izopropil-dezoxiuridin (IPDU)	1,5 + 0,3
5-terc-butil-dezoxiuridin	1,3 + 0,3

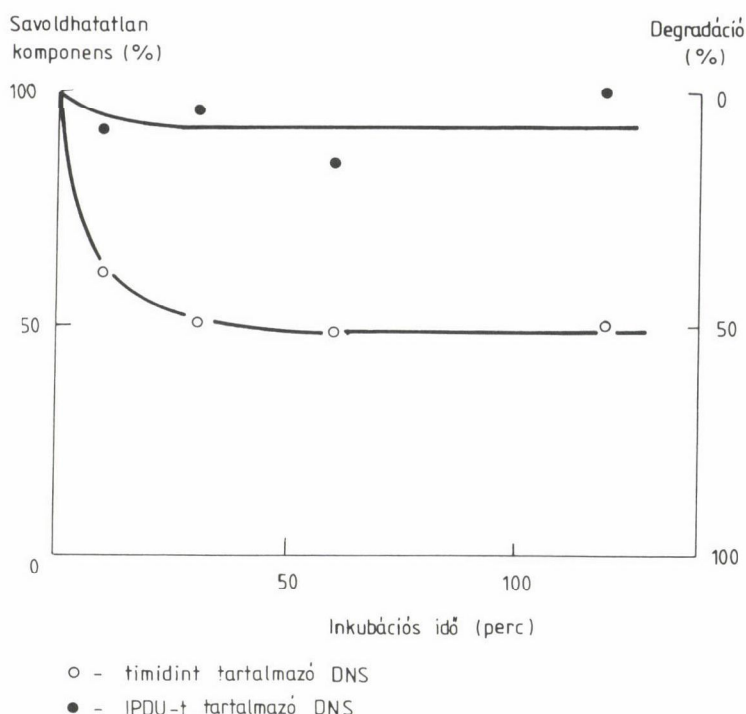
jai vagy az alatta, vagy másik konformáció esetén a felette lévő bázissal olyan sztérikus interakcióba kerülnek, ami a beépülést lehetetlenné teszi /11/.

Megismételt radioizotópos kísérletek szerint azonban az 5-izopropil-2'-dezoxiuridin, valamint az 5-terc-butil-2'-dezoxiuridin, a kísérleti hibát jóval meghaladó mértékben, beépül a DNS-be (1. táblázat).

Ez a jelenség csak egyféleképpen magyarázható, úgy, hogy a beépülés helyén a DNS konformációja megváltozik, kitüremkedések, "loop"-ok keletkeznek rajta, ahogy ezt a 9. ábrán sematikusán bemutatjuk.



9. ábra. A DNS konformációjának megváltozása az IPDU beépülésének a helyén (loop keletkezése)

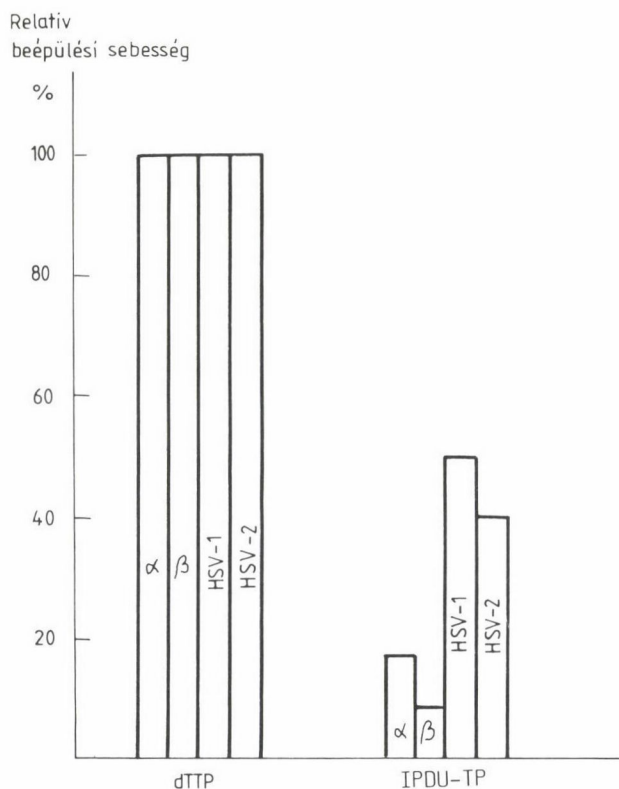


10. ábra. IPDU és timidin tartalmú DNS nukleáz által katalizált hidrolízise

Ezt cseh kollégákkal közösen elektronmikroszkópos vizsgálati módszerrel sikerült is igazolni [12]. Ez a szerkezet viszont már egy gyógyszerkutatási szempontból is hasznosítható következménnyel járt, ugyanis a kitüremkedések helyén elméletileg a DNS nukleázokkal hasíthatóvá válik.

A feltételezést kísérletileg is igazoltuk. A 10. ábrán látható, hogy az IPDU-t tartalmazó DNS nukleázokkal szemben sokkal érzékenyebb, mint a timidint tartalmazó, amelyik gyakorlatilag nem hasítható polimer.

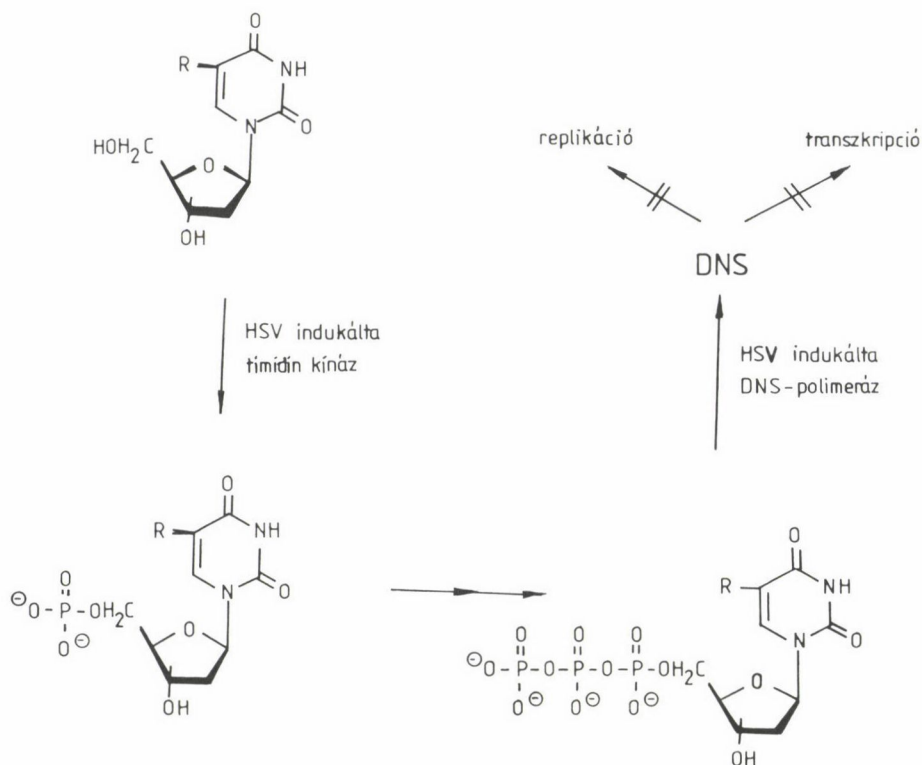
Az enzimes feldarabolódás következtében a DNS elveszíti információtartalmát, ami a vírus reprodukcióját lehetetlenné teszi. Ezzel kapcsolatosan azonban felmerül egy igen komoly probléma. A jelenség csak akkor alkalmazható gyógyszerkémiailag, ha csak a vírus DNS károsodik. Ezért voltak igen fontosak Gauri és munkatársainak [13] vizsgálatainkra alapozott kísérletei. Kimutatták, hogy a herpeszvírussal fertőzött sejtekben olyan polimeráz enzim indukálódik, amely az IPDU beépülését sokkal hatékonyabban hajtja végre, mint a nem fertőzött sejtek polimerázai. A timidin beépülésére a vírus nincs hatással, ahogy ezt a 11. ábra is demonstrálja. Ez már egy igen fontos szelektivitási faktor.



11. ábra. A HSV-1 és HSV-2 indukció hatása a DNS-polimeráz aktivitására TTP és IPDU-TP szubsztrátok esetében

Egy további szelektivitási tényező, a herpeszvírus indukálta timidin kináz megismerése. A timidin kináz, amely a DNS bioszintézis első lépését, a nukleozid monofoszfát keletkezését katalizálja, nagymértékben specifikus a timidinre, ahol az R-szubsztituens metilcsoport. A herpeszvírus olyan timidin kináz keletkezését indukálja, amely például az IPDU foszforilációját is nagy hatékonysággal katalizálja. Utána képződik a trifoszfát, a trifoszfát beépül a vírus DNS-be, ami viszont az említett, általunk megismert módon elveszíti reprodukáló képességét (12. ábra).

Ez a három tényező: a vírus indukálta timidin kináz, a HSV indukálta DNS-polimeráz és az IPDU tartalmú DNS enzim hasíthatósága együttesen olyan molekulárfarmakológiai alapok, amelyek lehetőséget adtak az 5-izopropil-2'-



12. ábra. IPDU beépülése a vírus DNS-láncba (a vírus indukálta enzimek hatása)

dezoxiuridin gyógyszerre fejlesztésére. Mivel a magyar gyógyszergyárak a fejlesztést nem vállalták, az MTA Intézmények történetében egyedülállóan az OMFB segítségével magunk indítottuk el a fejlesztést. A preklinikai, nevezetesen a farmakokinetikai vizsgálatok egy igen szerencsés, nem várt eredményt hoztak vizsgálataink során, ugyanis azt találtuk, hogy az IPDU tartalmú kenőcskészítményből olyan koncentrációban halmozódik fel a hatóanyag a bőrben, amelyet eddig semmilyen vegyületnél nem figyeltek meg. A 2. táblázatba foglalt mérési adatokból látható, a felszívódott IPDU 20%-a 8 óra múlva is még a bőrben található /14/.

Ez a tény nemcsak gyógyszerhatástanilag volt igen fontos, hanem lehetővé tette, hogy a vegyületre egy több mint 10 éve bejelentett, csak Magyarországon érvényes eljárás-szabadalom helyett, olyan termékszabadalmat kapjunk, amelyet 1989-ben az Egyesült Államokban is regisztráltak, majd további 20 országban is szabadalmi oltalmat nyert.



## 2. táblázat

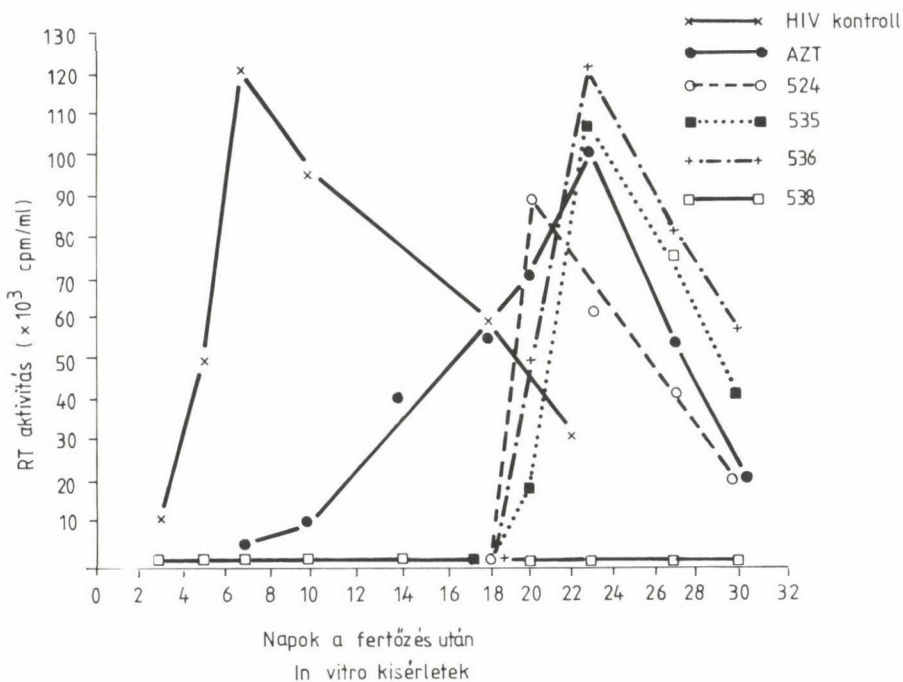
Az IPDU felszívódása a bőrben — a kenőcskészítményből

Idő (perc)	a felvett össz- radioaktivitás (az alkalmazott radioaktivitás %-ban kifejezve)	a bőrben mért radioaktivitás	a bőrben mért radioaktivitás a felvett össz- radioaktivitás %-ában
15	27,9	9,25	33,1
30	30,5	6,60	21,6
60	32,9	7,70	23,4
120	30,8	6,00	19,5
180	26,0	7,25	27,8
240	20,7	5,90	28,5
480	26,7	5,40	20,2

Ezek után a gyógyszerfejlesztést és törzskönyvezést a BIOGAL vette át, és a készítményt HEVIZOS néven kenőcsként forgalomba hozta. A BIOGAL megbízásából további összehasonlító és nyílt vizsgálatokat végeztek a készítménnyel, amelyek eredményei /15/, /16/ és más összehasonlító adatok alapján kijelenthető, hogy a HEVIZOS jelenleg a világon a leghatékonyabb herpeszvírus elleni kenőcskészítmény. Igen meggyőző esetismertetést publikált pl. Dr. Török Éva. Közleményében /17/ bemutat egy 6 hónapos kislányt, akit eczema herpeticum diagnózissal kezeltek HEVIZOS kenőccsel, 6 nap alatt napi 3-szori kezelés látványos javulást, gyógyulást hozott.

A nukleozid analógok fentiekben tárgyalt gyógyszerkémiaili alkalmazása csak bevezetését jelenti egy a jövőben alkalmazható nagyhatású terápiának. A nukleozidok szerepe az ún. "antiszensz" oligonukleotidokban való felhasználásuk révén válik igazán jelentőssé. Utóbbiak olyan kb. 20 tagszámú oligomerek, amelyek a messenger vagy vírus RNS-sel komplexet képezve inhibiálják az RNS működését, ezzel lehetetlenné téve a létfontosságú fehérjeszintézist. Mivel a vegyületek komplexképző hajlama szekvencia specificitásuk miatt rendkívül szelektív, a toxicitási problémák minimálisra csökkennek. Nem túlzás azt mondani, hogy az antiszensz oligonukleotidok forradalmi változást hoznak a közeljövőben a beteggyógyításban, elsősorban a kemoterápiában. Nagyon fontos hangsúlyoznunk, hogy az antiszensz oligomerekben csakis és kizárólag nem természetes nukleotid egységek építhetők be, tehát olyanok, amelyeknek a DNS szubsztrátspecificitását elsőként Intézetünkben tisztáztuk.

Kutatásaink folytatásaként két éve tanulmányozzuk, OTKA és OMFB támogatással géninhibíciós (ún. antiszensz) oligonukleotidok szintézisét, valamint a DOTE Mikrobiológiai Intézetével kooperálva, a vegyületek HIV ellenes hatását. A vegyületek a vírus RNS-sel komplexet képezve gátolják az AIDS beteg-



13. ábra. HIV szaporodásgátlás in vitro vizsgálatokban

ség kórokozója, a HIV szaporodását. Ez a hatás döntő módon az oligomereket felépítő egységek szerkezeti adottságaitól függ. Az in vitro (tápoldatban) végzett kísérletek kapcsán több, az AZT hatását többszörösen felülmúló és sokkal kisebb sejtoxicitású anyagot ismertünk meg. Közülük kiemelkedik a legutóbbi időben vizsgált KKKI-538 jelű vegyület, amely a HIV szaporodását harminc napon át teljes mértékben gátolta (13. ábra).

Ez az eredmény, amelyet a DOTE Mikrobiológiai Intézetében ismételten reprodukáltak, reményt ad egy valóban nagy hatékonyságú AIDS-ellenes szer kifejlesztésére.

\*\*\*

Összefoglalóan: A nem természetes bázisokat tartalmazó nukleozid trifoszfátok szubsztrátspecifitása jól értelmezhető a korábban kidolgozott orientációs és kompressziós sztérikus szubsztituens effektus elmélettel. Ezzel magyarázható az 5-izopropil-2'-deoxiuridin (IPDU) DNS-be történő korlátozott beépülése is. Az IPDU-t tartalmazó DNS konformációs tulajdonságai-

ból adódó enzimhasíthatóság, valamint a HSV indukálta timidin kináz és polimeráz megismerése révén vált lehetővé a HEVIZOS néven forgalomba került nagy hatékonyságú herpeszvírus-ellenes szer kifejlesztése.

#### Irodalom

1. Ötvös, L., Elekes, I.: Tetrahedron Letters, 1477 (1975).
2. Ötvös, L., Elekes, I.: Tetrahedron Letters, 2481 (1975).
3. Ötvös, L., Moravcsik, E., Kraicsovits, F.: Tetrahedron Letters, 2485 (1975).
4. Ötvös, L., Elekes, I., Kraicsovits, F., Moravcsik, E., in: Steric Effects in Biomolecules. Ed.: G. Náray-Szabó. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982, p. 305.
5. Moravcsik, E., Kraicsovits, F., Tüdös, H., Telegdi, J., Ötvös, L.: Papers of 11th Internat. Symp. on Chem. of Natural Products, 1, 53 (1978).
6. Ötvös, L., Telegdi, J., in: Problems and wonder of chiral Molecules. Ed. M. Simonyi. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1990, p. 59.
7. Ötvös, L., Kraicsovits, F.: Tetrahedron 48 (23), 5009 (1991).
8. Sági, J., Ötvös, L.: Nucleic Acids Res. 7, 1593 (1979).
9. Ötvös, L., Sági, J., Kovács, T., Walker, R. T.: Nucleic Acids Res. 15, 1763 (1987).
10. Ötvös, L., Szécsi, J., Sági, J., Kovács, T.: Nucleic Acids Res. 18, 125 (1987).
11. Czugler, M., Kálmán, A.: Acta Pharm. Hung., 63, 193 (1993).
12. Sági, J., Stokrová, J., Vorlicková, M., Spánová, A., Kypr, J., Ruff, É., Ötvös, L.: Biochem. Biophys. Res. Comm. 185 (1), 96 (1992).
13. Kowalick, L., Gauri, K. K., Spadari, S., Pedrali-Noy, G., Koch, G.: J. Gen. Virol. 65, 467 (1984).
14. Ötvös, L., Szabolcs, A., Sági, J., Szemző, A., Szinai, I., Veres, Zs., Vajda, M., Tüdös, H., in: Recent Advances in Chemotherapy. Ed.: D. Adam et al. Futuramed Publishers, Munich, 1992, p. 1808.
15. Farkas, V., Télessy, I.: Med. Univ., XXI/6, 357 (1988).
16. Fülep, L.: Med. Univ., XXIII/4, 219 (1990).
17. Török, É.: Med. Univ., XXIII/5, 285 (1990).

# A RÉTEGRENDSZERŰ FOLYADÉKKROMATOGRÁFIA ALAPVETŐ TOVÁBBFEJLESZTÉSE: AZONOSSÁGOK ÉS ELTÉRÉSEK AZ OPLC ÉS A HPLC KÖZÖTT

TYIHÁK ERNŐ, MINCSOVICS EMIL\*

(MTA Növényvédelmi Kutatóintézete, Budapest és

\*Laboratóriumi Műszergyár Rt., Budapest)

## Bevezetés

A kémiai-biokémiai analitikai és preparatív vizsgálatokhoz szükséges műszerek és eszközök fejlődésén jól megfigyelhető a tudományos-technikai forradalom minden jellemző vonása. Mindenekelőtt szembeötlő a műszeres módszerek jelentős átrendeződése. Egyes műszeres módszerek, mint a kolorimetria, titrimetria, gravimetria részaránya a kémiai analízisben 1945 után fokozatosan csökkent, s az ezredfordulón várhatóan főleg csak automatizált változataik maradnak fenn. Ezzel szemben a színképelemzés, elektrokémia, radiometria őrzi a kivívott előkelő helyet a kémiai analízisben, mégpedig speciális megújulási folyamatokon keresztül, különös tekintettel itt is az automatizálásra.

Külön figyelmet érdemel a kémiai-biokémiai analízis és izolálás területén az elválasztástechnikai módszerek fejlődési trendje, amely 1945-ben még minimális felhasználást (1-2% részarány) mutat, de később — főleg azonban napjainkban — robbanásszerű fejlődésen megy át, minden más műszeres módszert messze megelőzve. Az elválasztástechnikai módszerek rendkívül intenzív fejlődése azonban elsősorban a kromatográfiás és elektroforetikus technikák fejlődését jelenti. Ezen belül is a nagy hatékonyságú, oszloprendszerű kromatográfiás technikák uralkodóvá válását figyelhetjük meg /1, 2/. Ugyanakkor ma már a nagy hatékonyságú gázkromatográfiával szemben is a HPLC — különös előnyeinek köszönhetően — vezető helyet foglal el a legkülönbözőbb laboratóriumokban /3, 4/.

Bár az oszloprendszerű és rétegrendszerű folyadékkromatográfiás technikák mindig kölcsönhatásban fejlődtek, s ez különösen jellemző volt az utóbbi évtizedekben, amikor pl. a TLC jelentős megújítására is sor került (pl. HPTLC /5, 6/ kifejlesztése), mégis a rétegrendszerű folyadékkromatográfia

alapvető megújítását és a szorbensréteg-rendszer előnyeinek teljes kihasználását az oszloprendszerű folyadékkromatográfia megújításánál járt úton célszerű elérni. Békésy /7/ már 1942-ben olyan speciális szorbensoszlopot tartó csőrendszert konstruált, amely rétegrendszerű szorbenságyaknak is fel fogható volt. Ő tett először arról is említést, hogy az oldószeráramlást nyomás alkalmazásával gyorsítani lehet. Békésy javaslataitól függetlenül az 1950-es évek végén Horváth és mások /8, 9/ szerkesztették az első HPLC kísérleti készüléket az Egyesült Államokban, megteremtve az oszloprendszerben az eluáló folyadék kényszeráramlását. Ezt az alapvető lépést a rétegrendszerű folyadékkromatográfiában itt Magyarországon tettük meg a zárt rendszerben, külső nyomás alatt levő szorbensrétegen át eluenspumpával biztosított eluens-kényszeráramlás megoldásával. A túlnyomásos rétegekromatográfiának nevezett technika (angol neve: overpressured layer chromatography, OPLC) kifejlesztése lényegében a Gyógynövény Kutató Intézetben (Budapest) 1969-ben összeállított, az eluensáramlást kapilláris erők hatására biztosító ultramikro (UM) kamra /10, 11/ elvének integrálását jelenti a HPLC technika alapelveivel /12, 13/.

Az OPLC-készülékfejlesztés munkáit a Gyógynövény Kutató Intézet munkatársai (Tyihák Ernő és Mincsovcics Emil) és a SOTE Gyógyszerészeti Intézet munkatársai (Kalász Huba, Nagy János és Gulyás Antal) a Labor MIM (Budapest--Esztergom) anyagi támogatásával -- helyileg a SOTE Gyógyszertani Intézetben -- 1974 szeptemberében kezdték el. A fejlesztés későbbi fázisaiban a munkák főleg a Gyógynövény Kutató Intézetben (Budakalász) és a Labor MIM Gyártmányfejlesztési Osztályán (Budapest) folytak, s a közben alakult Laboratóriumi Műszergyár Rt. Gyártmányfejlesztési Osztályán napjainkban is folynak.

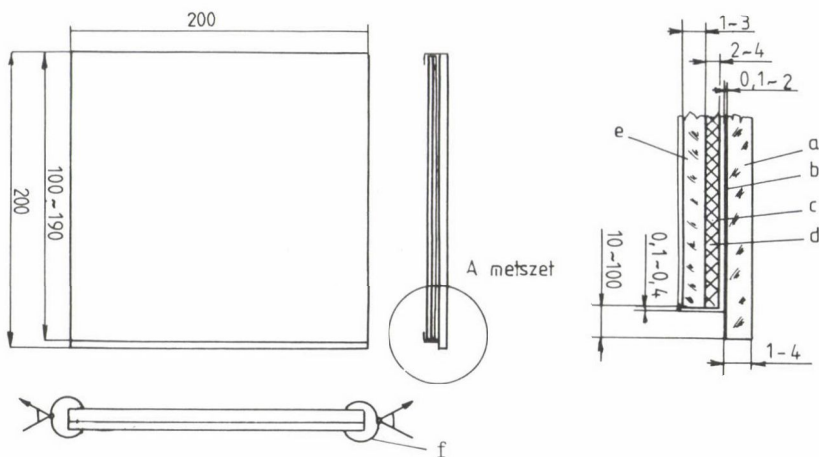
A kutatás-fejlesztés és alkalmazás területén eddig elért eredményeket vázlatosan az alábbiakban foglaljuk össze.

### Az OPLC elve, technikai megoldásai és rendszerei

#### Az UM kamra mint az OPLC előfutára

Az 1956-ban bevezetett TLC különösen nagyszámú szintetikus és természetes anyag izolálását és analízisét segítette és segíti elő napjainkban is, ami speciális előnyeivel (egyszerű és gyors, valamint agresszív reagensek alkalmazhatósága, nagy mintaszám stb.) magyarázható /14, 15/. A HPLC intenzív fejlődése felvetette a népszerű TLC alapvető megújításának szükségességét is. Ez olyan műszeres technika kifejlesztését igényelte, amely egyszerre





1. ábra. Az UM kamra elvi vázlata  
a hordozólap, b szorbensréteg, c műanyagfólia, d műanyagszivacs, e fedőlap, f csipesz

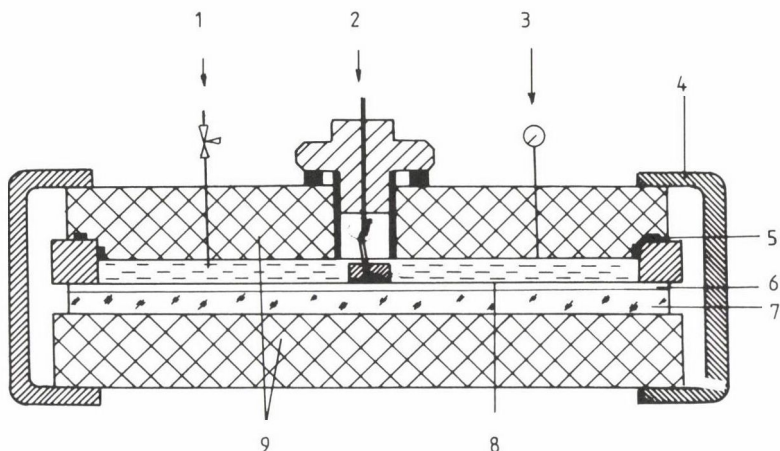
biztosítja az oszloprendszer jól standardizálható körülményeit és a konvencionális TLC már említett speciális előnyeit.

Az oszlop- és rétegrendszerű folyadékkromatográfia előnyeinek integrálására tett próbálkozás volt már a hatvanas évek végén az UM kamra kifejlesztése /10, 11/. Ennél az egyszerű kamránál a szorbensréteget teljesen letakarjuk egy fedőlappal, de úgy, hogy a fedőlap alsó széle nem ér az oldószer-elegybe. Így az egyébként összekapcsolt két lapból (réteglap és fedőlap) pl. csipesszel való összenyomással előálló speciális oszlopban a kapilláris aktivitásból adódó zavarok kiküszöbölnődnek (1. ábra).

Az UM kamra jól használható a konvencionális folyadék-oszlopkromatográfia modellezéséhez, továbbá az ún. "kromatográfias oldószer-szételegyedés" jelenségének tanulmányozására /14/. Az UM kamra azonban nem elégítette ki azokat az igényeket, amelyeket manapság a rétegrendszerű folyadékkromatográfias technikával szemben támasztani kell: a felbontóképesség jelentős javítását, megbízható mennyiségi értékelést stb. Ezt az igényt a már klasszikusnak nevezhető UM kamra továbbfejlesztése elégítette ki.

#### A kísérleti túlnyomásos UM kamra

A 2. ábrán láthatjuk a poli-(metil-metakrilát)-ból készült -- elsősorban körkörös kifejlesztésre használható -- kísérleti túlnyomásos UM kamra elvi vázlatát /16-17/. E kamrában a szélein zárt szorbensréteg a mintákkal egy külső nyomás alatt levő elasztikus lappal (pl. párnarendszer) teljesen le



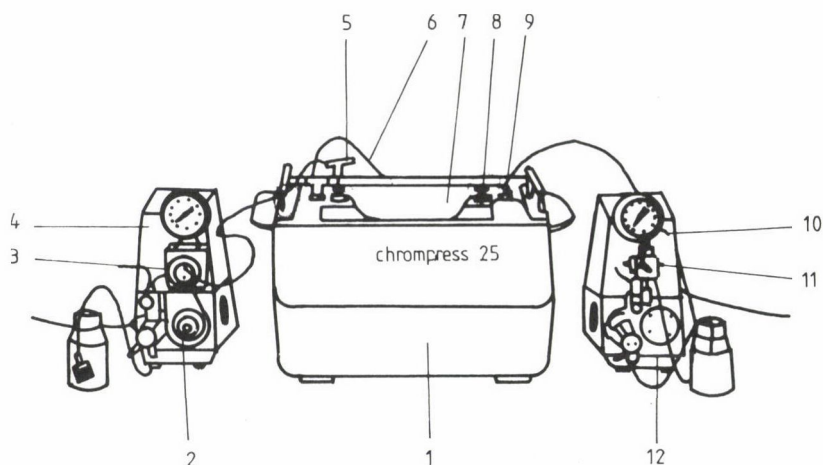
2. ábra. A kísérleti túlnyomásos UM kamra elvi vázlata  
 1 manométer, 2 mintaadagoló, 3 folyadékbevezető a párnához, 4 záró bilincs, 5 tömítőgyűrű,  
 6 szorbensréteg, 7 hordozólap, 8 párna fóliából, 9 poli-(metil-metakrilát) lapok

van zárva, s a szorbensfelületre az eluens a párnarendszeren át túlnyomással (megfelelő adagoló segítségével) áramlik. Egyébként a két lap (fedőlap speciális szerkezeti elemekkel és alátétlap) bilincsekkel összezárt a kifejlesztési művelet alatt, s a párna vízzel van feltöltve. Ebben a túlnyomásos kamrában maximálisan 0,2-0,3 MPa külső nyomást tudtunk alkalmazni.

#### A kereskedelmi OPLC készülékek kifejlesztése

A világviszonylatban új folyadékkromatográfiai technika gyakorlati felhasználásához a Labor MIM (Budapest–Esztergom) az 1980-as évek elején kifejlesztette az első kereskedelmi OPLC készüléket, a CHROMPRES 10-et, amely maximálisan 1,0 MPa külső nyomás alkalmazása mellett 20x40 cm-es műanyag-, alumínium- vagy üveglap befogadására és ezeken végbemenő kromatográfiai kifejlesztésre alkalmas, de kisebb, tetszőleges méretű réteglapokon történő kifejlesztés is lehetséges /16–18/. A párna feltöltése egy adott nyomásértékre nagy teljesítményű folyadékadagoló szivattyúval történik, s az eluensadagolásra pedig másik, kisebb teljesítményű folyadékadagoló szolgál.

A kívánt távolságra való kifejlesztés után az eluensadagolás leállításával, a párnanyomás megszüntetésével, majd a készülék szorítókengyeleinek feloldásával a készülék fedőlapja felnyitható és a kromatogramlap megfelelően értékelhető (off-line rendszer).



3. ábra. A CHROMPRES 25 sematikus rajza

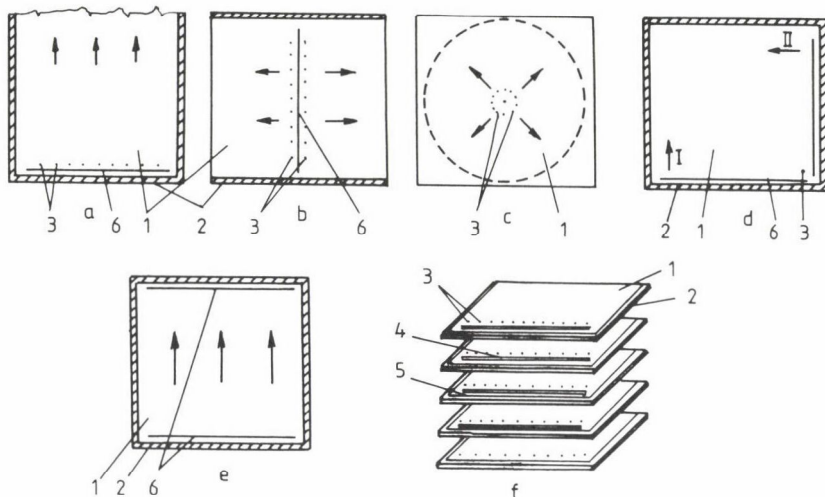
1 kamra, 2 eluenspumpa, 3 biztonsági szelep, 4 nyomásmérő, 5 eluens bementi nyílás, 6 víz kimeneti nyílás, 7 poli-(metil-metakrilát)-lap, 8 eluens kimeneti tű, 9 víz bemeneti nyílás, 10 nyomásmérő, 11 biztonsági szelep, 12 vízpumpa

A CHROMPRES 10 készülékkel szerzett tapasztalatok alapján a Labor MIM kifejlesztette a CHROMPRES 25 OPLC kamrát, amelyben már a külső párnanyomás elérheti a 2,5 MPa-t. E készülék maximálisan 20x20 cm-es réteglap befogadására alkalmas (3. ábra) /18–20/.

#### Speciális réteglapok OPLC elválasztásokhoz

A lineáris OPLC kromatogram eléréséhez a szorbensréteg széleit le kell zárni, éspedig a szorbensréteg keskeny széleinek eltávolítása után polimer-oldattal végzett impregnálással zárófilmet hozunk létre a lapon maradt szorbensréteg szélein, a 4. ábrán közölt módokon /16, 18, 21/. Így az eluens nem tud elszökni a túlnyomás hatására. Ez azonban nem elegendő az egyenes eluensfront biztosításához, s így a hatékony lineáris kifejlesztéshez. Ezt az eluensbevezető nyílásnál létesített csatornával, vagy huzal (vagy műanyaglapocska) elhelyezésével lehet biztosítani /16, 18, 21/. A gyakorlatban egy eluensbevezető csatornával ellátott betétlapot helyezünk a szorbensréteg és a vízpárna közé úgy, hogy a csatorna a szorbens felőli oldalon és az eluensbevezetés helyénél van /22/.

Az OPLC-ben főleg finomszemcséjű (pl. 5  $\mu\text{m}$ ) és szuperfinomszemcséjű (1–4  $\mu\text{m}$ ), szűk szemcseméret-eloszlású, különböző rétegvastagságú, szerves (pl. cellulóz, műanyag-gyanta) és szervetlen (pl. szilikagél) alapanyagú



4. ábra. OPLC elválasztásokhoz használt fő réteglap-típusok sematikus rajza  
a egyirányú, b kétirányú, c körkörös (körkörös), d kétdimenziós, e on-line egyirányú, f több  
 réteg (5 réteglap) kifejlesztéshez  
1 szorbensréteg, 2 impregnált rétegszél, 3 mintafelviteli helyek, 4 perforált nyílás, 5 per-  
 forált rész, 6 eluensirányító és eluensgyűjtő csatorna

szorbensréteget használhatunk /23--25/. Az ún fordított fázisú (RP), vala-  
 mint más módosított fázisú (pl. diol-fázisú) szorbensek felhasználására is  
 lehetőség van /26, 27/. Tapasztalat van a zónakonzentráló, ioncserélő és ki-  
 rális szorbensrétegek alkalmazására is /28, 29/.

#### Az off-line OPLC technikák és rendszerek

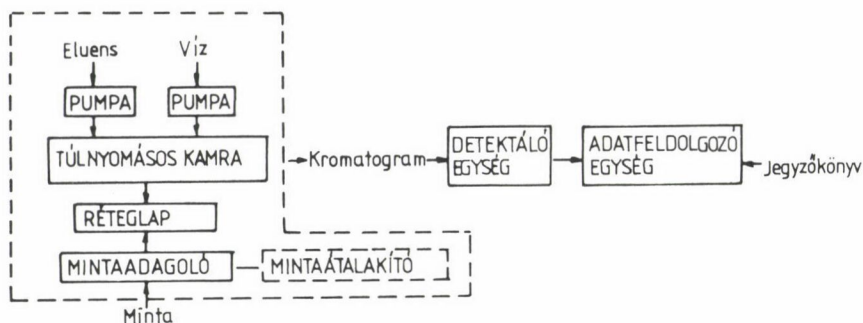
A műveleti lépések szakaszossága, ill. folyamatossága alapján off-line  
 és on-line rendszerű OPLC-ről beszélhetünk /30, 31/. Másrészt az OPLC ana-  
 litikai és preparatív célra egyaránt használható, mégpedig a két felhasználá-  
 s lehetőségének mértéke becslésünk szerint legalább 50-50%-ra tehető.

Hasonlóan a klasszikus TLC-hez vagy a HPTLC-hez, az off-line OPLC jel-  
 lemzője, hogy a három műveleti lépés, mint a mintafelvitel, elválasztás(ok)  
 és a detektálás, egymástól függetlenül kerül végrehajtásra.

#### Az analitikai off-line OPLC rendszer

Az 5. ábra az analitikai off-line OPLC rendszert mutatja be, amely 3 fő  
 részből áll: OPLC elválasztó egység, detektáló egység és adatfeldolgozó  
 egység /30/.





5. ábra. Analitikai off-line OPLC rendszer sematikus rajza

Az analitikai off-line OPLC eljárás fő lépései: mintafelvétel, kromatogram-kefelesztés, denzitometria, eredményszámítás, eredménybemutatás. Kiegészítő műveletek: pl. mintakészítés, rétegválasztás, UV-vizsgálat, továbbá szorbensréteg tisztítása, in-situ származékképzés, előkondicionálás, poszt-kromatográfiás származékképzés /30/.

Az analitikai off-line OPLC fő előnyei a klasszikus TLC-vel és HPTLC-vel, valamint részben a HPLC-vel szemben /30/:

- rövid kifejelesztési idő,
- csekély eluensfelhasználás,
- jól tömörödő sávok és foltok,
- specifikus és agresszív reagensek alkalmazhatósága,
- finomszemcséjű (pl. 5  $\mu\text{m}$ ) és szuperfinom szemcséjű (pl. 2-4  $\mu\text{m}$ ) szorbensrétegek alkalmazhatósága, így jobb felbontás, nagyobb folt- vagy csúcskapacitás,

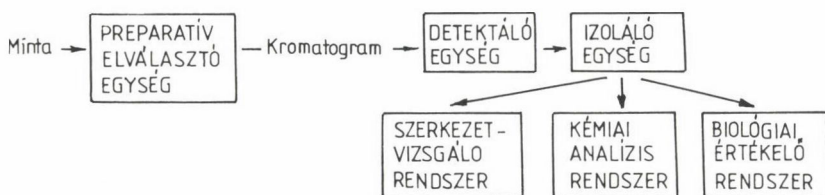
-- a felbontás optimalizálásának lehetősége az eluens-frontsebesség, a kifejelesztési távolság és a hőmérséklet függvényében.

Az analitikai off-line OPLC hátrányai között a szorbensréteg inhomogenitásából eredő zonális zavarokat, továbbá a kromatográfiás oldószer-szételegyedés jelenségét kell említeni.

#### A preparatív off-line OPLC rendszer

A 6. ábra a preparatív off-line OPLC rendszert mutatja be, amely az analitikai off-line OPLC-től eltérő egységeket is magában foglal, mint az izoláló egység, szerkezetvizsgáló, kémiai analízis és biológiai értékmérő egység /30/. Ezek a speciális egységek speciális műszerek és eszközök alkalmazását igénylik.





6. ábra. A preparatív off-line OPLC rendszer sematikus rajza

A preparatív off-line OPLC megőrizte a preparatív TLC egyik fő előnyét: a kifejlesztés után lehetőség van az izolálendő anyag helyének pontos bejelölésére (off-line detektálási rendszer). Itt is fel lehet használni az izolálási technika ismert fogásait.

#### Az off-line OPMLC

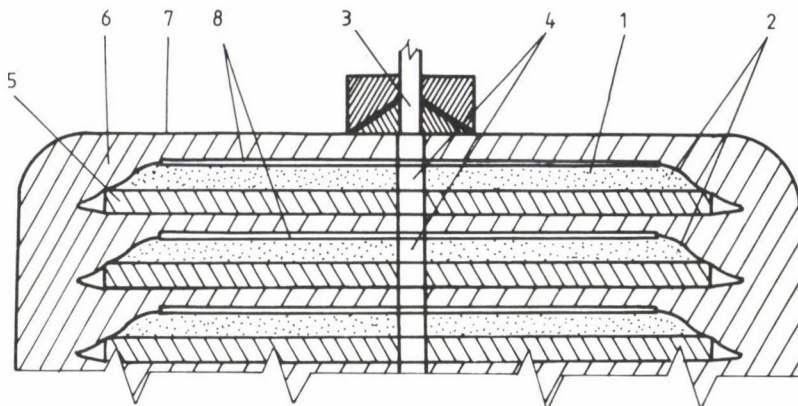
Az OPLC különösen hatékony változata az, amikor 2 vagy több réteglapot használunk egyszerre egy kifejlesztés alatt. A kritikus lépés ebben a többréteglap-rendszerben az eluens biztonságos egyidejű adagolása valamennyi réteglapon levő szorbensréteghez. Ezt a réteglapok eluensbevezetés-helyénél létesített megfelelő formájú és méretű hordozólap-perforációval (lyuk- és réselt-perforáció) oldottuk meg (4. f. ábra) /32/. Az alsó réteglap természetesen nem perforált. Ugyanakkor a többréteglap-rendszerben is a szorbensrétegek széleit le kell zárni, és az egyenesfrontú eluensáramlást maga a perforált hordozólap-él vagy a lapok közé helyezett, kellően perforált (védő) betétlapban létesített irányítócsatorna oldja meg (7. ábra) /32/.

A túlnyomósos többréteg-kromatográfiának (angol nevéből: OPMLC) nevezett új OPLC technika nagyon látványos eredményeket ad, mert a minták nagy számát (50-200 vagy több) lehet elválasztani egy kifejlesztés alatt /31, 32/, s így egy minta kifejlesztésére az egységnyi analízisidő, a perc töredék része esik.

Az off-line OPMLC-ben ugyanazokat a szerves és szervetlen szorbenseket és módosított változataikat lehet használni, mint az OPLC-ben általában. Ez érvényes a kifejlesztési és detektálási módokra is /31, 32/.

#### Mozaik(térkép)-OPLC

Az OPLC és HPLC közötti különbségek közül az egyik az, hogy az off-line OPLC-ben lehetőség van ugyanazon a szorbensrétegen két egymást követő kifejlesztésre, mégpedig két egymásra merőleges irányban, természetesen két el-



7. ábra. Fedőlap-rendszer OPMLC-hez

1 szorbensréteg, 2 impregnált rétegszél, 3 eluensbemenet, 4 lyukszerű performáció, 5 betétlap, 6 fedőlap-rendszer több lapra, 7 a CHROMPRES készülék párnája, 8 eluensirányító csatorna

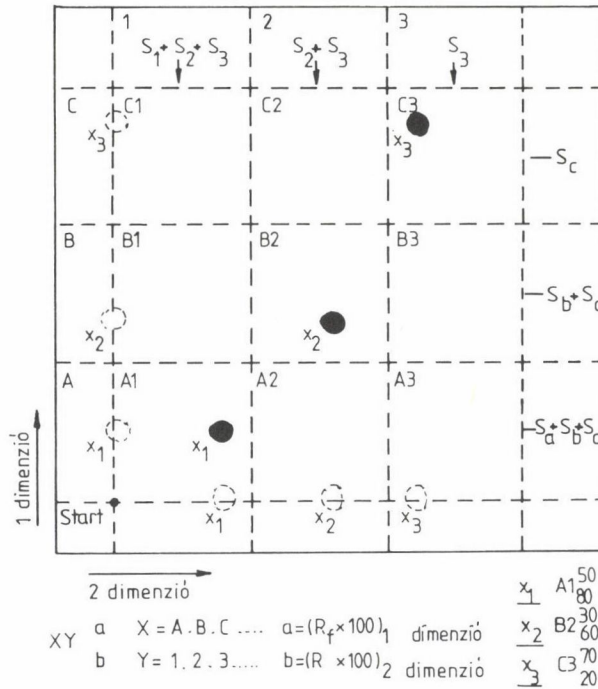
térő retenciós mechanizmus (eluens) felhasználásával. Ez a kétdimenziós off-line OPLC alapja (4. ábra) /33, 34/, amelyben az elméletileg várható foltkapacitás az egydimenziós elválasztásnál kapott értéknek a négyzete.

A "kromatográfiai oldószer-szételegyedés" jelenségét, mint egyébként kétségtelenül negatív jelenséget felhasználtuk új azonosítási rendszer kialakítására /35/. Tudatosan olyan többkomponensű eluenseket választottunk ki, amelyek kromatografálás alatt szételegyednek, s a réteglapon frontok segítségével arányosan felosztott zónák alakulnak ki. Ha ezt a kifejesztést ugyanazon a rétegen  $90^\circ$ -os elfordítással másik többkomponensű eluenssel is megtesszük, akkor mozaikkromatogramhoz jutunk, s lehetőség nyílik térképszerű azonosításra.

A 8. ábrán mutatjuk be a vázlatát a tipikusan off-line mozaik(térkép)-OPLC-nek, a megfelelő jelölésekkel együtt, 2 háromkomponensű eluens ( $S_a$ ,  $S_b$ ,  $S_c$ , ill.  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ) alkalmazása esetén. A három anyag ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ) helye a mozaik-kromatogramon a térképeknél használt azonosítási mód szerint adható meg, de a két-két  $R_f$ -érték ad igazán eligazítást /35/.

#### AZ OPLC dimenzionális megoldása

A túlnyomás alkalmazásával létrejövő, jól szabályozható eluens-kényszeráramlás megoldása a rétegrendszerű folyadékkromatográfiában elvileg tetszés szerinti dimenzionális elválasztást tesz lehetővé, beleértve a háromdimenziós elválasztást is /36, 37/. Mindehhez azonban speciális réteglapok kellenek, amelyek az eluens számára teljesen átjárhatók (pl. papírlap, kerámia-

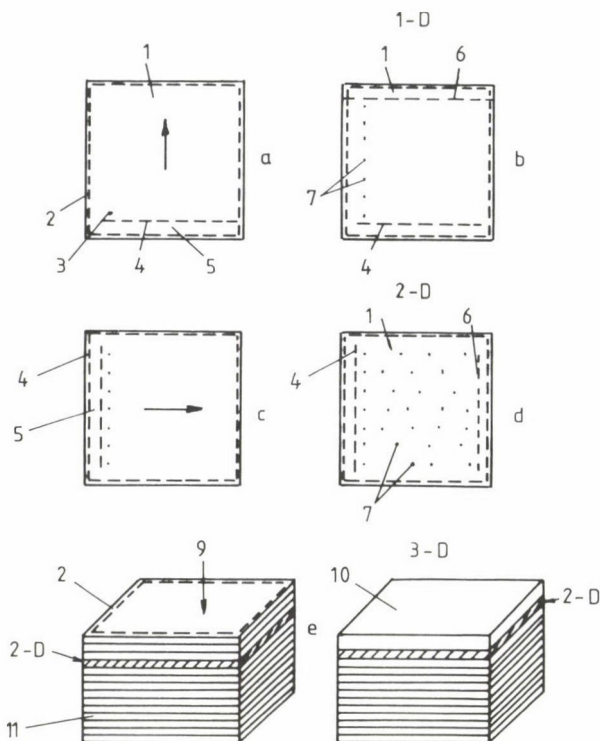


8. ábra. Mozaik(térkép)-OPLC vázlatos rajza

lap, Empore<sup>TM</sup>-rétegek). Természetesen e réteglapok széleit impregnálni (zárni) kell, s eluensirányító csatorná(k)ra is szükség van, a 9. ábrán közölt módokon.

A 9a ábra a startállapotot mutatja a mintával, míg a 9. b ábra az egydimenziós (egyirányú) kifejlesztését illusztrálja sematikusan. A 9. c ábra a második dimenziós startállapotot mutatja, míg a 9. d ábra a végállapotot. A háromdimenziós elválasztás során a kifejlesztett kétdimenziós réteglap kerül az ugyancsak hordozólap nélküli, rendszerbe foglalt, szélimpregnált stb. szorbensrétegek fölé (9. e ábra), majd speciálisan kiképzett eluensirányító blokkot teszünk rá, ami a zavartalan eluensáramlás egyik lényeges eleme.

A harmadik dimenzióban végrehajtott hagyományos vagy túlnyomásos kifejlesztés után a szorbensréteg-blokk réteglapjait különválasztjuk ("szétfejtjük"), s szárítás után tetszés szerint -- pl. video-scanning technikával -- értékeljük [36, 37]. A rendszer egy-egy szorbensrétege a szétválasztás után (előhívás után vagy saját színnel stb.) hasonlatos képet fog mutatni, mint a 9. d ábrarészlet.



9. ábra. Az egy-, két- és háromdimenziós OPLC sematikus rajza

1 szorbensréteg, 2 impregnált rétegszél, 3 minta, 4 eluensirányító csatorna, 5 eluensbemenet, 6 eluensfront, 7 foltok, 8 eluensirány, 9 eluensirányító blokk, 10 hordozólap nélküli réteglap

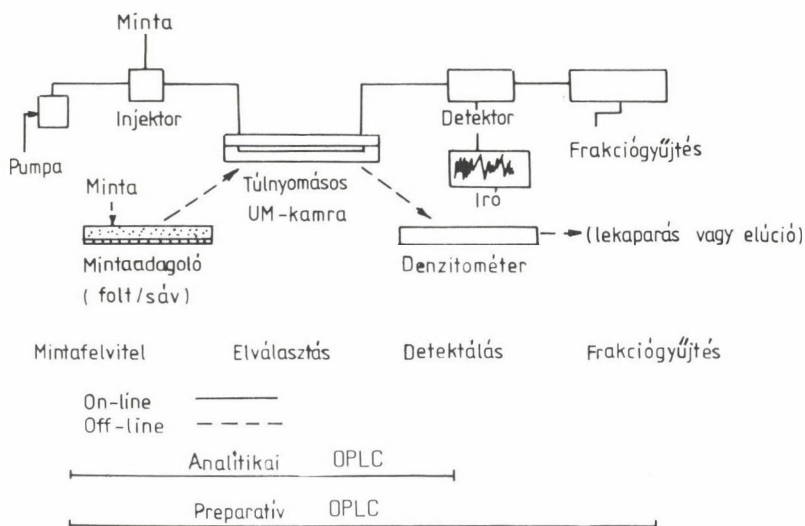
#### Az on-line OPLC technikák és rendszerek

Az OPLC-rendszer összeépítése egy injektorral és egy detektorral az eredeti technikát nagyon rugalmassá teszi és az off-line és on-line műveleti lépések különböző kombinációira nyílik lehetőség /38/:

- teljes off-line folyamat,
- off-line mintafelvitel és on-line elválasztás/detektálás,
- on-line mintaadagolás/elválasztás és off-line detektálás,
- teljes on-line folyamat.

#### Az on-line OPLC mint preparatív folyamat

Az on-line OPLC technika jelenlegi fejlesztési szintjén az analitikai változattal csak egyetlen minta analízisét tudjuk elvégezni egy kifejlesztés



10. ábra. Az OPLC folyamatok sémája

alatt, amikor is a minta valamennyi — számunkra érdekes vagy érdektelen — elválható összetevője végighalad az analitikai szorbensrétegen és detektálásra kerül. Ezzel szemben, ha az on-line OPLC-t preparatív vizsgálatokra használjuk, akkor csak egy minta összetevőinek elválasztását akarjuk elérni.

A 10. ábra áttekintést ad az off-line és on-line OPLC műveleti lépéseiről, ahol a teljes vonallal összekötött műveletek jelentik az on-line OPLC-t /38, 39/.

A preparatív on-line OPLC-ben a kivezetett eluent az eluált anyagokkal együtt detektálás után pl. frakciószedővel gyűjthetjük össze, s dolgozhatjuk fel tovább /34/. Ugyanazon az "oszlopon" — szétszedés nélkül — az elválasztást többször megismételhetjük, illetve egymás után nagyszámú elválasztást végezhetünk, azaz a preparatív on-line OPLC az egyik leggazdaságosabb tiszta anyag-előállítási technikának tekinthető.

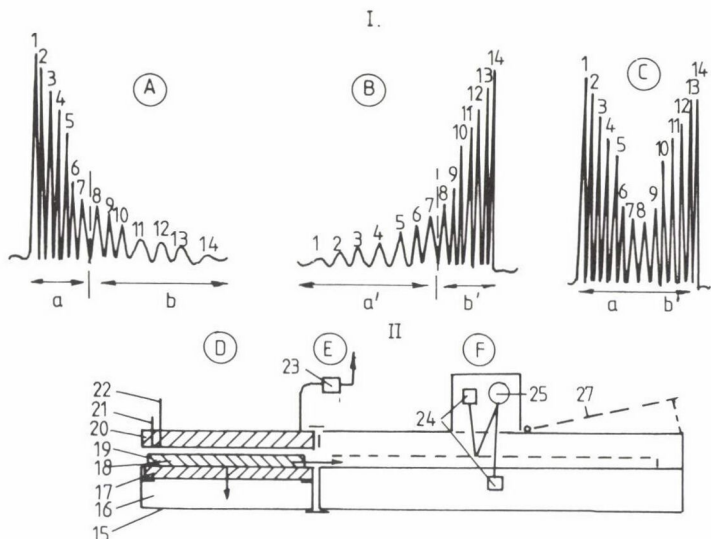
### Az on-line OPLC kapcsolása más technikákkal

#### Az OPLC és HPLC direkt összekapcsolása

Az on-line OPLC eredendően — a műveleti lépések folyamatossága miatt — a HPLC rétegrendszerű változata, s így különösen alkalmas más technikákkal való összekapcsolásra.







12. ábra. Az off-line és on-line OPLC kombinálásának elvi sematikus indoklása és egy készülék-megoldása

A az off-line detektálás sémája, a jelzi az off-line elválasztás hatékony tartományát, B az on-line detektálás sémája, b jelzi az on-line elválasztás hatékony tartományát, C az off-line és on-line elválasztás hatékony tartományainak kombinálása.

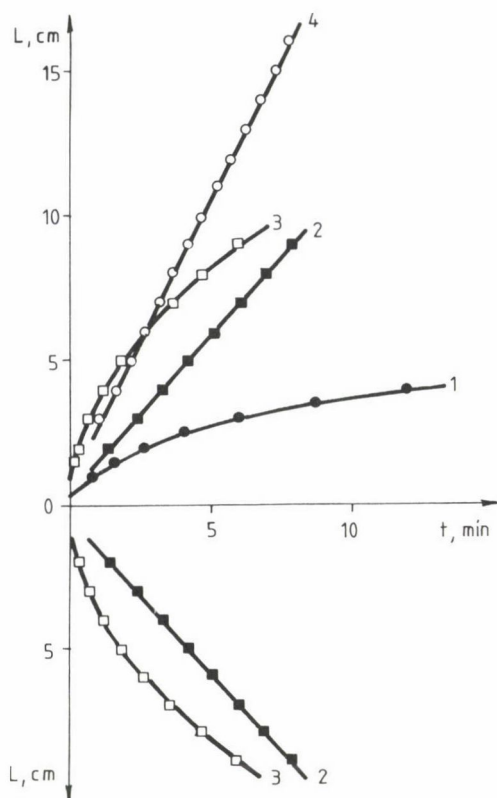
1–14 "elválasztott anyagok", 15 kamra alsótest, 16 nyomást közvetítő alaplap, 18 szorbens-réteglapot tartó/mozgató munkalap, 19 réteglap, 20 kamra-felsőtest, 21 eluensbevezető-egység, 22 mintabeviteli egység, 23 eluens kivezető egység, 24 érzékelők, 25 fényforrás, 26 nyitható tető

tegen, így a diffúzió hatása ennél a legnagyobb. A 12. c ábrán látható megoldás szerint az anyagok egy részét on-line OPLC-ben mérjük, míg a másik felét off-line rendszerben /43, 44/.

A kombinálás alapelvéből következik, hogy a rendszer alkalmas tisztán on-line vagy off-line szeparálásra és/vagy detektálásra is. A kombinált OPLC technika analitikai és preparatív célra egyaránt használható, így egy- és kétirányú lineáris, kétdimenziós műveleti lépések is megvalósíthatók.

### Az OPLC jellemző elméleti összefüggéseinek illusztrálása

Az OPLC alapkészülékeinek, eszközeinek kifejlesztése lehetővé tette a TLC/HPTLC alapvető továbbfejlesztésének alapját jelentő elméleti összefüggések tanulmányozását is. Ez egyrészt a TLC/HPTLC és a HPLC előnyeinek integrálásából következő jellemző összefüggések feltárását és bemutatását jelenti, másrészt a TLC/HPTLC-től több szempontból eltérő, de a HPLC-vel sem tel-



13. ábra. Az  $\alpha$ -front vándorlása konvencionális TLC-ben és különböző off-line OPLC rendszerekben, azonos eluens és szorbensréteg esetén

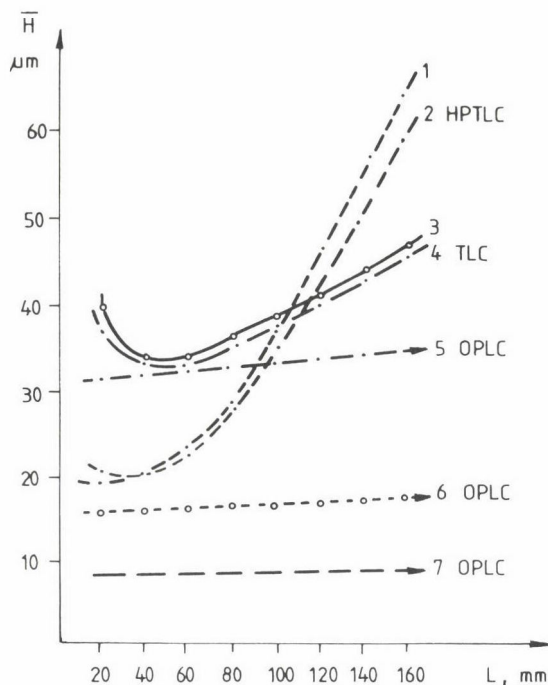
1 TLC- $N_{US}$ , 2 kétirányú lineáris OPLC, 3 körkörös OPLC, 4 egyirányú lineáris OPLC. Szorbens: HPTLC szilikagél 60, eluens:  $CCl_4$ , áramlási sebesség (OPLC):  $0,50 \text{ cm}^3/\text{min}$ , hőmérséklet:  $19,5^\circ\text{C}$

jesen analóg új, rétegrendszerű folyadékkromatográfiás technika indokolt fejlesztési irányainak is elméleti megalapozását adja.

#### Az eluensáramlás jellemzői off-line OPLC rendszerekben

Az off-line OPLC alapvető jellemzője, hogy az eluens által megtett út (L) és a hozzá tartozó idő (t) között lineáris összefüggés van [16, 17, 45].

A 13. ábra azokat az alapvető különbségeket illusztrálja, amelyek a konvencionális TLC és az egy- és kétirányú lineáris és cirkuláris OPLC között az eluensáramlásban észlelhetők [16/.



14. ábra. Összefüggés az átlagos tányérmagasság ( $\bar{H}$ ) és a kifejesztési távolság ( $L$ ) között, különböző TLC/HPTLC és OPLC rendszerekben  
 1 HPTLC szilikagél 60 (Merck),  $N_{US}$  kamra, 2 HPTLC szilikagél 60, UM kamra, 3 TLC szilikagél 60,  $N_{US}$  kamra, 4 TLC szilikagél 60, UM kamra, 5 módosított TLC szilikagél 60, CHROMPRES 25, 6 módosított HPTLC szilikagél 60, CHROMPRES 25, 7 OPLC szilikagél 80 SF ( $3 \mu m$ ), CHROMPRES 25.  
 Eluens: metilén-klorid, minta: vajsárga, Shimadzu CS 920 denzitóméter

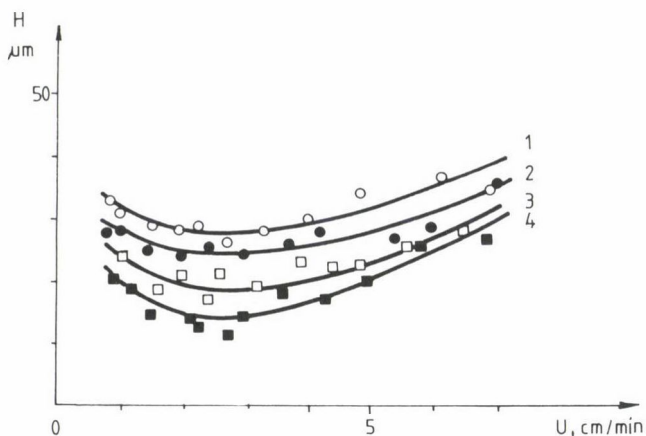
#### Az analitikai TLC/HPTLC és off-line OPLC hatékonyságának összehasonlítása

A TLC/HPTLC-vel kapott átlagos elméleti tányérmagasság ( $\bar{H}$ ) értékeket az off-line OPLC hasonló értékeivel összehasonlítva, az utóbbi nagy hatékonyságát mutatja (14. ábra). Ez a hatékonyság különösen kifejezett, ha szuperfinomszemcséjű réteget (7 jelű egyenes) használunk, ami TLC/HPTLC rendszerekben már nem is használható /16, 17, 46/.

#### $\bar{H}$ -u görbe az OPLC rendszerekben

A 15. ábra az elméleti tányérmagasság ( $\bar{H}$ ) és az eluensfront-sebesség ( $u$ ) közötti összefüggést az OPLC különböző műveleti módjainál mutatja /16, 17/.

Látható a 15. ábrán, hogy a görbék nagyon hasonlóak a különböző műveleti módoknál, de a  $\bar{H}$  értékek eltérők, éspedig a legkisebb  $\bar{H}$  értékeket a teljes



15. ábra. Összefüggés a  $\bar{H}$  és  $U$  között az OPLC különböző műveleti módjainál

1 teljes on-line OPLC, 2 on-line mintaadagolás/elválasztás és off-line detektálás, 3 off-line mintaadagolás és on-line elválasztás/detektálás, 4 teljes off-line OPLC.

Paraméterek: CHROMPRES 25, külső párnanyomás: 2,8 MPa, hőmérséklet: 23 °C, szorbensréteg: HPTLC szilikagél 60, eluens: metilén-klorid–etilacetát (9:1, V/V), minta: PTH-metionin, sávszélesség és csatornaszélesség: 0,68 mm, kifejlesztési távolság: 175–180 mm (off-line OPLC), 180 mm (on-line OPLC)

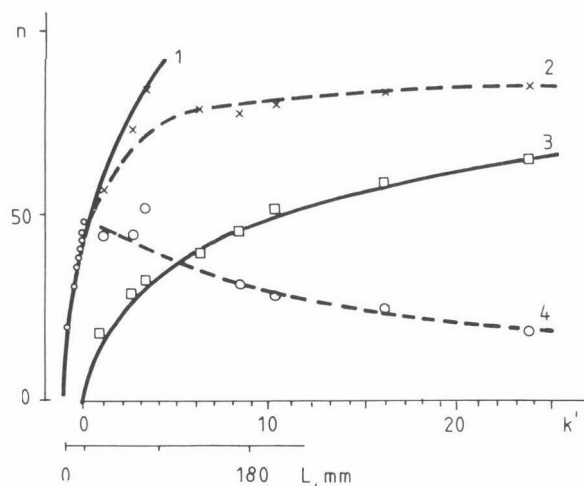
off-line OPLC-nél, míg a legnagyobb  $\bar{H}$  értékeket a teljes on-line OPLC-nél számoltuk. Az on-line OPLC esetében mért nagyobb  $\bar{H}$  érték az oszlopon kívüli sávszélesedésből ered /16/.

#### Folt- és csúcskapacitás az OPLC-ben

Az off-line OPLC-ben az elválasztott anyag helyének jellemzésére retenciós távolságot, míg az on-line OPLC-rendszerben retenciós időt használunk. Az elválasztás hatékonyságának jellemzésére viszont off-line OPLC rendszerben foltkapacitást, míg a HPLC-vel nagyrészt analóg módon az on-line OPLC-ben csúcskapacitást mérünk (16. ábra) /43, 44/.

A 16. ábrán jól látható, hogy a kombinált off-line és on-line OPLC rendszerben nagyobb folt- és/vagy csúcskapacitást mértünk, mint az off-line vagy on-line OPLC rendszerben külön-külön. Ez azzal magyarázható, hogy a kombinált rendszerben a csúcs- és foltkapacitások additívek /16, 43, 44/.





16. ábra. Folt- és csúcskapacitás változása különböző OPLC elválasztásoknál  
 $n$ : folt/csúcskapacitás,  $k'$ : kapacitási faktor,  $L$ : kifejlesztési távolság, 1: számított foltkapacitás ( $L=180$  mm,  $H=27,5$   $\mu$ m), 2 csúcskapacitás on-line és off-line rendszer kombinálásánál, 3 mért csúcskapacitás ( $L=180$  mm,  $H=27,5$   $\mu$ m) (on-line OPLC), 4 a szorbensréteg foltkapacitása on-line OPLC után

### Az analitikai és preparatív off-line és on-line OPLC alkalmazásának jellemzői és perspektívái

A TLC/HPTLC változatai eredetileg a természetes és szintetikus anyagok nagy számának analízisét és izolálását segítette és segíti elő ma is /14, 15/.

A rétegrendszerű folyadékkromatográfia alapvető továbbfejlesztését jelentő OPLC jelenlegi szintű készülékváltozatai és a speciális réteglapok és réteglaprendszerek lehetővé teszik egyrészt a természetes és szintetikus vegyületek rétegrendszerben minden eddiginél hatékonyabb analízisét és izolálását, másrészt az egyéb folyadékkromatográfiai technikáktól (pl. TLC/HPTLC, HPLC) is eltérő speciális műszaki-műveleti megoldások (OPMLC, az on-line és off-line OPLC kombinálása stb.) gyakorlati hasznosítását a kémiai-biológiai analízisben és a preparatív munkában egyaránt /16, 47–49/.

Az analitikai off-line OPLC-t eredményesen használták eddig pl. növényi hatóanyagok (iridoid-glikozidok, flavonoidok, alkaloidok stb.) /50–55/, aminosavak /56/, rezisztencia-faktorok /57, 58/, gyógyszerek /59, 60/, fémionok /61/ vizsgálatára.

A preparatív on-line OPLC-t is eredményesen használták már eddig különböző természetes anyagok előállítására /62–64/. Külön kell említeni az új speciális műveleti megoldásokat, mint pl. ion-pár OPLC /65, 66/, a "long-distance" OPLC /67, 68/ vagy a nagy külső nyomás hatékonyságra való hatásának vizsgálatát /69, 70/ és az RP rétegek előnyeit /71/.

A rétegrendszerű folyadékkromatográfiának ez a nagyívű fejlődése — a speciális, más technikákkal nem vagy nehezen helyettesíthető műszaki-műveleti megoldások miatt — szerves részét képezi és képezheti a napjainkban is zajló tudományos-technikai forradalomnak, amely a legkülönbözőbb területeken igényli a hatékony elválasztástechnikákat is. Az OPLC legnagyobb jelentőségű felhasználása — különösen új, piacképesebb készülékek és réteglapok kifejlesztése után — az új biológiailag aktív anyagok gyors és hatékony elválasztásában és izolálásában (pl. biotechnológiában, rezisztencia faktorok és induktorok izolálásában), a kémiai jellemzők alapján végrehajtható rendszerezésben (inter- és infraszpecifikus kémiai taxonok vizsgálata mikro-szervezeteknél, növényeknél és állatoknál), a minőségi mutatókat tekintve jobb élelmiszer- és takarmánytermelésben, valamint a mikro- és makrokörnyezeti biológiai-kémiai tényezők megismerésében és az ebből eredő hatékony környezetvédelmi eljárások kidolgozásában várható.

\* \* \*

Összefoglalóan: a rétegrendszerű folyadékkromatográfia alapvető továbbfejlesztését a rétegrendszerű és oszloprendszerű folyadékkromatográfiát egyesítő ultramikro (UM) kamra és a HPLC alapelvének integrálásával oldottuk meg. Az integrálásból következik, hogy új folyadékkromatográfiás technika ez, amelynél azonban az off-line műveleti módokat használó változatok esetében inkább a rétegrendszerű technika (TLC/HPTLC) előnyei domborodnak ki, míg az on-line műveleti módokat használó változatok az oszloprendszerű folyadékkromatográfia (HPLC) előnyeit mutatják elsősorban.

Az OPLC jelenlegi szintű készülékváltozatai és a speciális réteglapok és réteglaprendszerek lehetővé teszik a természetes és szintetikus vegyületek rétegrendszerben minden eddiginél hatékonyabb analízisét és izolálását.

Az átfogó szabadalmi rendszerben leírt műszaki eligazítások és a nem közzétett és nem védett műszaki ötletek és megoldások sora az alapja annak, hogy az eddig általunk és már mások által is elért eredmények a rétegrendszerű folyadékkromatográfia általános megújításához vezettek, mely folyamat ma is tart, s várhatóan a jövőben is folytatódni fog.

## Irodalom

1. Snyder, L. R., Kirkland, J. J.: Introduction to Modern Liquid Chromatography, Wiley, New York, 1979.
2. Baba, S.: J. Chromatogr. 492, 137 (1989).
3. Horváth, Cs. (ed.): High-Performance Liquid Chromatography, Advances and Perspectives, Vol. 1, Academic Press, New York, 1980.
4. Frei, R. W., Zech, K. (eds): High Performance Liquid Chromatography, Part A, Elsevier, Amsterdam, 1988.
5. Kaiser, R. E. (ed.): Einführung in die Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie, Institute for Chromatography, Bad Dürkheim, 1976.
6. Zlatkis, A., Kaiser, R. E. (eds): HPTLC, High Performance Thin-Layer Chromatography, Elsevier, Amsterdam, 1977.
7. Békésy, V. N.: Biochem. Z. 312, 100 (1942).
8. Horváth, C. G., Preiss, B. A., Lipsky, S. R.: Anal. Chem. 39, 422 (1967).
9. Horváth, C., Lipsky, S. R.: J. Chromatogr. Sci. 7, 109 (1969).
10. Tyihák, E., Held, G.: Thin-Layer Chromatography in Pharmacognosy. In: Progress in TLC and Related Methods, Vol. II. (eds: Niederwieser, A., Pataki G.), Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1971, p. 183.
11. Tyihák, E., Mincsovcics, E., Körmendi, F.: Hung. Sci. Instr., 57, 33 (1983).
12. Brown, P. R.: High Pressure Liquid Chromatography, Academic Press, New York, 1973.
13. Engelhardt, H.: Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1977.
14. Stahl, E. (ed.): Dünnschicht-Chromatographie, 2nd ed., Springer-Verlag, Heidelberg, 1967.
15. Sherma, J., Fried, B. (eds): Handbook of Thin-Layer Chromatography, Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 1991.
16. Ferenczi-Fodor, K., Mincsovcics, E., Tyihák, E.: Overpressured Layer Chromatography. In: Handbook of TLC (eds: Sherma, J., Fried, B.), Dekker, New York, 1991, p. 155.
17. Tyihák, E., Mincsovcics, E., Kalász, H.: J. Chromatogr. 174, 75 (1979).
18. Tyihák, E.: J. Pharmaceut. Biomed. Anal., 5, 191 (1987).
19. Tyihák E., Mincsovcics E., Tétényi P., Kalász H., Nagy J., Knoll J., Zoltán S., Lak I.: Magy. Szab. No. 184065.
20. Tyihák, E., Mincsovcics, E.: J. Planar Chromatogr., 1, 6 (1988).
21. Tyihák E.: Magy. Kém. Lapja 37, 289 (1982).
22. Mincsovcics E., Székely T., Tyihák E., Körmendi F., Kozma L., Kemény G., Fatér Zs.: Magy. Szab. No. 183808.
23. Kalász, H., Nagy, J., Mincsovcics, E., Tyihák, E.: J. Liquid Chromatogr., 3, 845 (1980).
24. Tyihák, E., Mincsovcics, E., Tétényi, P., Zámbo, I., Kalász, H.: Acta Horticulturae 96, 113 (1980).
25. Szepesi, G., Dudás, K., Pap, A., Végh, Z., Mincsovcics, E., Tyihák, E.: J. Chromatogr. 327, 137 (1982).
26. Siouffi, A. M., Kantasubrata, J., Righenza, M., Mincsovcics, E., Tyihák, E.: Proc. 2nd Intern. Symp. on Instr. HPTLC, Würzburg, IEF, Bad Dürkheim (ed.: Kaiser, R. E.), 1985, p. 201.
27. Tyihák, E., Petro-Turza, M., Kardos, K., Mincsovcics, E.: J. Planar Chromatogr., 5, 376 (1991).
28. Székely, T. J., Mincsovcics, E., Tyihák, E.: Conf. on High-Performance Chromatographic and Electrophoretic Techniques in Biochemistry, Siófok, 1985, Abstracts, p. 88.
29. Tyihák, E., Mincsovcics, E.: Proc. 2nd ICBS, Keszthely, Hung. Biochem. Soc. (eds: Pick, J., Vajda, J.), 1988, p. 179.
30. Tyihák, E.: Proc. Intern. Symp. on TLC with Special Emphasis on OPLC, Szeged, Labor MIM, Budapest (ed.: Tyihák, E.), 1984, p. 201.
31. Mincsovcics, E., Tyihák, E.: J. Planar. Chromatogr. 1, 141 (1988).
32. Tyihák, E., Mincsovcics, E., Székely, T. J.: J. Chromatogr. 471, 375 (1989).
33. Tyihák, E., Mincsovcics, E.: LC.GC International 4, 24 (1991).
34. Tyihák, E., Mincsovcics, E., Fatér, Zs., Szókán, Gy., Szepesi, L.: 15th Intern. Symp. on Chromatography, Nürnberg, 1984, Abstracts, p. 101.

35. Tyihák, E., Mincsovcics, E.: Proc. 2nd Intern. Symp. on Instr. PHTLC, Würzburg, IfC, Bad Dürkheim (ed.: Kaiser, R. E.), 1985, p. 433.
36. Mincsovcics E., Tyihák E., Baranyi Z.-né, Tapa B.: Magy. Szab. bejelentés, 1990.
37. Tyihák, E., Mincsovcics, E.: 19th Intern. Symp. on Chromatogr., Aix-en-Provence, 1992, Summaries, p. 20.
38. Mincsovcics, E., Tyihák, E.: J. Planar Chromatogr. 1, 309 (1988).
39. Mincsovcics, E., Székely, T. J., Tyihák, E.: Conf. on High-Performance Chromatographic and Electrophoretic Techniques in Biochemistry, Siófok, 1985, Abstracts, p. 59.
40. Mincsovcics, E., Garami, M., Tyihák, E., Siouffi, A. M.: Proc. Sixth Intern. Symp. on Instr. Planar Chromatogr., Interlaken, IfC, Bad Dürkheim (eds: Traitler, H., Voroshilova, O. I., Kaiser, R. E.), 1991, p. 231.
41. Mincsovcics, E., Garami, M., Tyihák, E.: J. Planar Chromatogr., 4, 299 (1991).
42. Tyihák, E., Lelik, L., Mincsovcics, E., Garami, M.: 18th Intern. Symp. on Chromatography, Amsterdam (1990), Abstracts, Th-P 007.
43. Tyihák E., Mincsovcics E.: Magy. Szab. No. 196509.
44. Mincsovcics, E., Tyihák, E.: Proc. 2nd ICBS, Keszthely, Hung. Biochem. Soc. (eds: Pick, J., Vajda, J.), 1988, p. 157.
45. Tyihák, E., Mincsovcics, E.: Hung. Sci. Instr. 57, 1 (1984).
46. Mincsovcics, E., Tyihák, E., Kalász, H.: J. Chromatogr. 191, 293 (1980).
47. Tyihák, E., Mincsovcics, E.: Hung. Sci. Instr. 62, 1 (1986).
48. Siouffi, A. M., Mincsovcics, E., Tyihák, E.: J. Chromatogr., Biomed. Appl. 492, 471 (1989).
49. Tyihák, E., Mincsovcics, E.: J. Planar Chromatogr. 4, 288 (1991).
50. Dallenbach-Toelke, K., Nyiredy, Sz., Sticher, O.: J. Chromatogr. 404, 365 (1987).
51. Nyiredy, Sz., Erdelmeier, C. A. J., Dallenbach-Toelke, K., Nyiredy-Mikita, K., Sticher, O.: J. Nat. Prod. 49, 885 (1986).
52. Erdelmeier, C. A. J., Erdelmeier, I., Douglas Kinghorn, A., Farnsworth, N. R.: J. Nat. Prod. 49, 1133 (1986).
53. Dallenbach-Toelke, K., Nyiredy, Sz., Mészáros, S. Y., Sticher, O.: J. High Resol. Chromatogr. CC 10, 362 (1987).
54. Tyihák, E., Király, Z., Gullner, G., Szarvas, T.: Plant Sci. 59, 133 (1989).
55. Gersbeck, B., Schönbeck, F., Tyihák, E.: J. Planar Chromatogr. 2, 86 (1989).
56. Fatér, Zs., Kemény, G., Mincsovcics, E., Tyihák, E.: Dev. Food Sci. 5A, 483 (1983).
57. Tyihák, E., Sarhan, A. R. T., Cong, N. T., Barna, B., Király, Z.: Plant and Soil 109, 285 (1988).
58. Tyihák, E.: Trends Anal. Chem. 6, 90 (1987).
59. Gulyás, H., Kemény, G., Hollosi, I., Pucsok, J.: J. Chromatogr. 291, 471 (1984).
60. Ferenczi-Fodor, K., Kovács, I., Szepesi, G.: J. Chromatogr. 392, 464 (1987).
61. Ferenczi-Fodor, K., Végh, Z., Szepesi, G.: Proc. Intern. Symp. on TLC with Special Emphasis on OPLC, Szeged, Labor MIM, Budapest (ed.: Tyihák, E.), 1984, p. 265.
62. Erdelmeier, C. A. J., Kinghorn, A. O., Farnsworth, N. R.: J. Chromatogr. 389, 345 (1987).
63. Tyihák, E., Mincsovcics, E.: submitted for publication.
64. Tyihák, E., Szókán, Gy., Lelik, L.: Medicinal Plant Research and Utilization 1992, 8. Natl. Conf. on Medicinal Plants, Székesfehérvár, Abstracts, Gyógyszerészet, 1992, p. 49.
65. Szepesi, G., Végh, Z., Gyulay, Zs., Gazdag, M.: J. Chromatogr. 290, 127 (1984).
66. Gazdag, M., Szepesi, G., Hernyes, M., Végh, Z.: J. Chromatogr. 290, 135 (1984).
67. Botz, L., Nyiredy, Sz., Sticher, O.: J. Planar Chromatogr. 3, 352 (1990).
68. Botz, L., Nyiredy, Sz., Sticher, O.: J. Planar Chromatogr. 4, 115 (1991).
69. Tyihák, E., Mincsovcics, E., Siouffi, A. M.: J. Planar Chromatogr. 3, 121 (1990).
70. Botz, L., Wehrli, E., Sticher, O.: J. Planar Chromatogr. 6, 13 (1993).
71. Kovács-Hadady, K., Kovács, A.: J. Chromatogr. Sci. 27, 221 (1989).



## AUTOMATIKUS ÉS ELEKTROKÉMIAI MÉRŐRENDSZEREK

FEHÉR ZSÓFIA<sup>X</sup>, TÓTH KLÁRA, PUNGOR ERNŐ

(BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, MTA Műszaki Analitikai Kémiai Tanszéki  
Kutatócsoport)

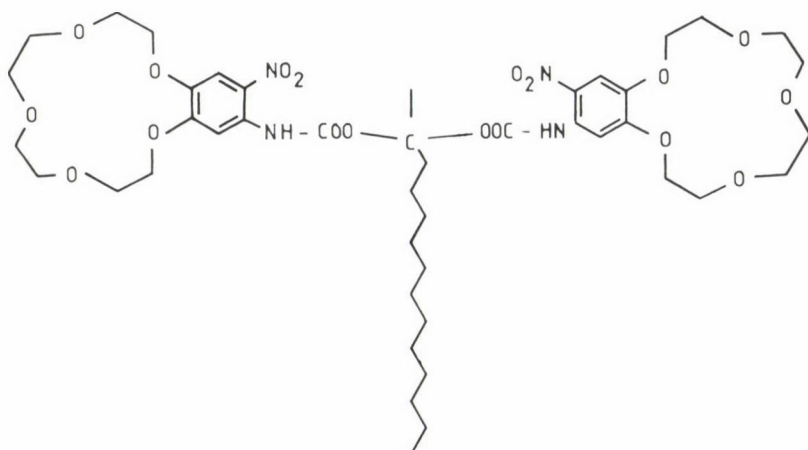
A BME Általános és Analitikai Tanszékének, valamint az ott működő MTA Műszaki Analitikai Kémiai Tanszéki Kutatócsoport Elektroanalitikai Csoportja elsősorban az ionszelektív elektródok kifejlesztéséről, kutatásáról, ill. alkalmazásáról ismert.

Jogosan, hiszen a Csoport számos új elektród-aktív anyagot (ionofort) hozott létre a BME Szerveskémiai Technológiai Tanszékének közreműködésével (1. ábra), melyekből jó elektroanalitikai tulajdonságú, jól alkalmazható ionszelektív elektródok kifejlesztésére került sor /1/. Ezek közül e helyütt csak a BME-44 jelű ionofort említem meg, mely káliumionok szelektív meghatározására bizonyult igen jól használhatónak. A PVC alapú elektródmembrán összetételének megfelelő megválasztásával a biológiai folyadékok (vérszérum, vér, vizelet) káliumion-aktivitása előnyösebben mérhető az érzékelő segítségével, mint az ugyanerre a feladatra rendelkezésre álló valinomycin ionofort tartalmazó folyadék-membrán elektród. Ennek köszönhető, hogy a japán Horiba cég klinikai ionelemzőjébe a BME-44 ionofort, mint aktív anyagot tartalmazó elektródot építette be.

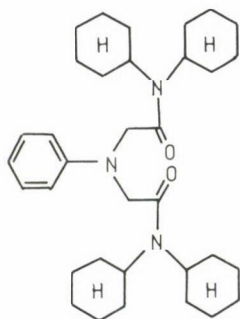
A Csoport munkájának egyik legrégebben művelt témája az áramló oldatok analízise, ill. az áramló oldatos elemzés. A kétféle megfogalmazás két különböző esetet takar. Számos esetben ugyanis áramló oldatok elemzésére van szükség, ugyanakkor az áramló oldatokban való koncentráció-meghatározás — különösen az elektroanalitikai detektorok alkalmazásakor — olyan sok előnnyel rendelkezik, hogy azokban az esetekben is, amikor maga az analízis nem tenné szükségessé az áramló oldatos mérőrendszer alkalmazását, akkor is érdemes az elemzést egy ún. analízis-csatornában végrehajtani.

<sup>X</sup>A közlemény alapjául szolgáló előadást tartotta.

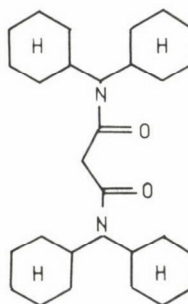




1. BME - 44



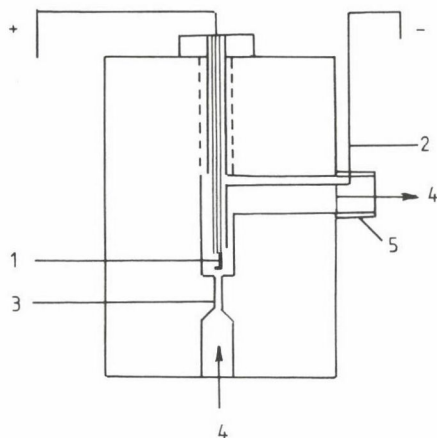
2. BME - 3033



3. BME - 2785

1. ábra. Különböző ionok meghatározására alkalmas ionoforok (1.  $K^+$ , 2.  $Zn^{++}$ , 3.  $Ca^{++}$ )

A továbbiakban először olyan eseteket kívánok bemutatni, amikor áramló oldat koncentrációjának folyamatos követésére szolgáló detektorcellák, ill. detektor-egységek kifejlesztésére volt szükség. A különböző folyadékkromatográfiás rendszerekben ez magától értetődő igény. A nagy hatékonyságú folyadékkromatográfiás mérőrendszerek általában ultraibolya spektrometriás detektorokat alkalmaznak. Az elektrokémiai detektor (amely alatt általában amperometriás üzemmódban működő voltammetriás detektort kell érteni), a spektrometriához képest szelektív detektornak tekinthető. Ezek a detektorok elsősorban biogén aminok (neurotranszmitterek, valamint azok metabolitjai)



2. ábra. Wall-Jet típusú voltammetriás detektorcella

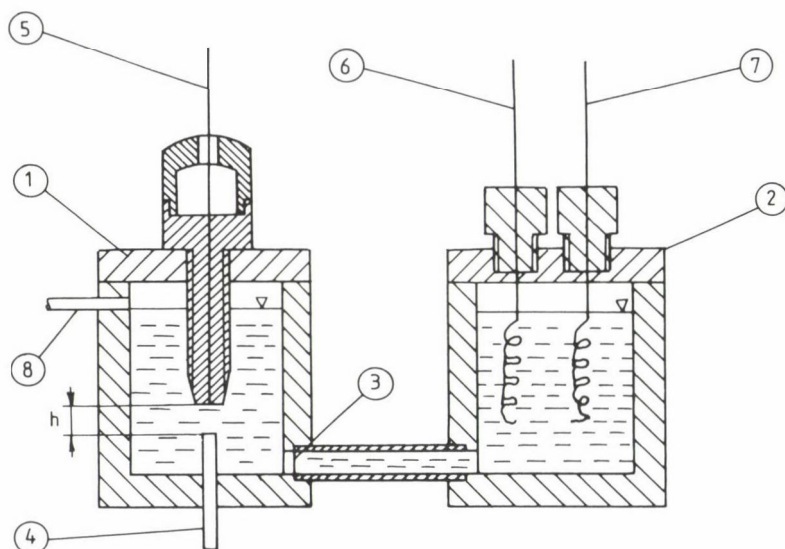
1. Grafit munkaelektrod, 2. Ag/AgCl vonatkozási elektrod, 3. Oldat-bevezető fúvóka (jet),  
4. Oldatáramlás iránya, 5. Segédelektrodként szereplő fémcső  
(Váradi, Fehér, Pungor: J. of Chromatography 1974)

koncentrációjának meghatározására kerülnek alkalmazásra, elsősorban klinikai laboratóriumokban, diagnosztikai célra.

A 2. ábra egy 1974-ből származó közleményünkben való /2/, abból az időből, amikor az elektrokémiai detektorok kifejlesztése, alkalmazása kezdődött. Az ábrán egy ún. wall-jet cella látható, melynek jellegzetessége, hogy az elemezni kívánt áramló oldat egy kis keresztmetszetű fúvókán (jet-en) keresztül jut a -- leggyakrabban grafit -- munkaelektrod felületére. A kedvező geometriai elrendezésnek és az állandó felületű munkaelektroddal, állandó potenciálon végzett voltammetriás (amperometriás) méréseknek köszönhetően a detektorcella a kromatográfiás követelményeknek megfelelő kis detektálási alsó határt biztosít.

A 3. ábrán látható nagy térfogatú wall-jet cella egy későbbi fejlesztés eredménye. A cella-konstrukció érdekessége az, hogy a nagy geometriai térfogat ellenére a detektor (a munkaelektrod) csak a felületére a fúvókán keresztül érkező oldat koncentrációjára jellemző áramerősség-jelet ad /3/. A detektorcellát a hozzá tartozó elektronikus egységgel együtt számos hazai klinikai laboratóriumban alkalmazzák a már említett feladat megoldására.

A különböző ionok, elsősorban anionok meghatározására az utóbbi időben előszeretettel és sikeresen alkalmazzák az ionkromatográfiás eljárásokat. Néhány kivételtől eltekintve vezetést mérő detektorcellát alkalmaznak, és szuszpresszor-oszlop alkalmazásával vagy anélkül határoznak meg rendkívül sokféle mátrixban különböző ionokat. Tanszékünkön nagy hagyományai vannak a



3. ábra. Folyadék-kromatográfiás célokra alkalmas amperometriás elektrokémiai detektor vázlatos rajza

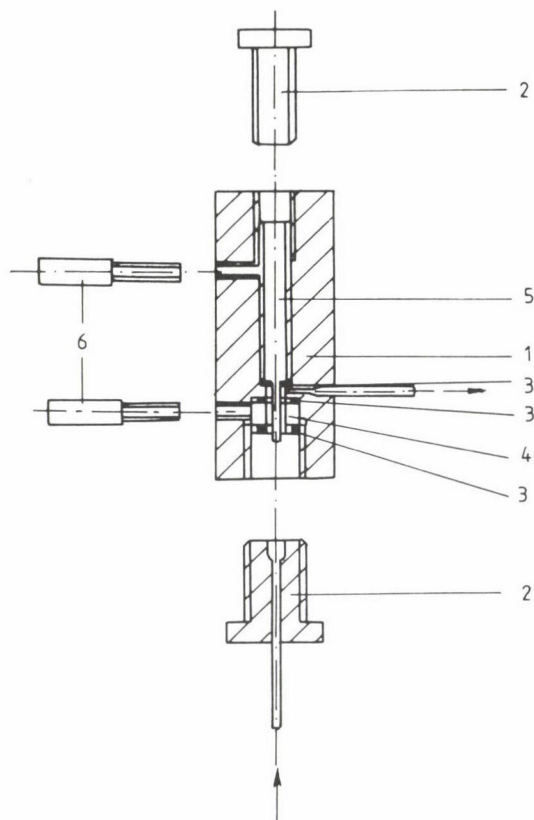
1. Munkaelektrodót tartalmazó átfolyó cella, 2. A vonatkozási- és segédelektrodót tartalmazó cella (AgCl-dal telített 1 mol/l KCl-ot tartalmaz), 3. Diafragma, 4. Oldat-bevezető kapilláris, 5. Munkaelektrod, 6. Segédelektrod, 7. Ag/AgCl vonatkozási elektród, 8. Oldat-kivezetés, h - Az oldat-bevezető cső és a munkaelektrod távolsága

nagyfrekvenciás vezetés-mérésen (oszillometria) alapuló analitikai módszerek fejlesztésének és alkalmazásának, így nem tekinthető meglepőnek, hogy ionkromatográfiás detektálás céljára egy kis térfogatú átfolyó oszillometriás detektorcella és a hozzá kapcsolódó elektronikus egység kialakítására is sor került Csoportunkban.

A néhány  $\mu$ l térfogatú oszillometriás detektorcella tanulmányozása során bebizonyosodott, hogy a mérőcella az ionkromatográfiás alkalmazás szempontjából azzal az előnnyel jár, hogy mivel a mérőelektrodok nem érintkeznek az áramló mintaoldattal, kis minta-mennyiségek nagy pontosságú meghatározására nyújt lehetőséget /4, 5/. Az oszillometriás detektorcella rajza a 4. ábrán látható.

A kialakított detektorcella és a hozzá kapcsolódó elektronikus egység, azaz az oszillometriás detektor egy példányát Lausanne-ban Kováts professzor laboratóriumában alkalmazzák sikerrel kromatográfiás feladatok megoldására.

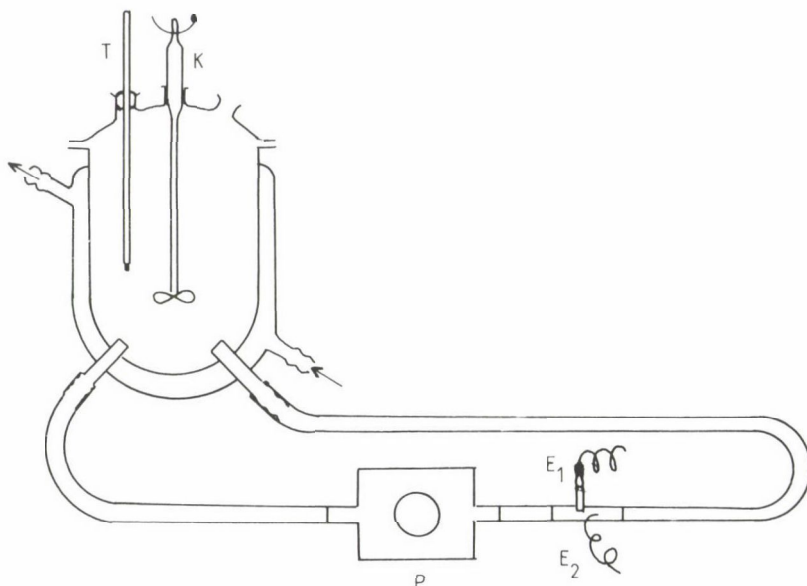
Az előzőekben olyan példákat említettünk, amelyeknél a koncentráció-meghatározást áramló oldatban kellett végrehajtani. A következő mérőrendszer



4. ábra. Nagyfrekvenciás vezetőképességi (oszillometriás) detektorcella  
1. Cella-test, 2. Rögzítő csavar, 3. Teflon ragasztás, 4. Földelő elektród, 5. mérőelektród

arra példa, hogy hogyan szerezhetünk információt különböző időpillanatokban egy adott térben lejátszódó fizikai, fizikai-kémiai, ill. kémiai folyamatról az áramló oldatos elemzés alkalmazásával.

A gyógyszerkészítmények egyik jellemző tulajdonsága, hogy belőlük a hatóanyag milyen sebességgel oldódik ki. A kioldódás folyamatának nyomonkövetésére jó lehetőséget kínál az áramló oldatos elemzés. Amint egy korai cikkünkben /6/ vett ábrán (5. ábra) jól látható, az oldóedényből egy pumpával kiszívott, a detektorcellán átvezetett, majd az oldóedénybe visszajuttatott oldat koncentrációjáról folyamatos információt nyerhetünk a detektorjel--idő összefüggés alapján. Az ábrán látható esetben a detektálás amperometriás üzemmódban történt. Ez az egyszerű recirkulációs rendszer számos feladat megoldására alkalmas, mivel azonban a hatóanyag-kioldódás vizsgálatával kap-

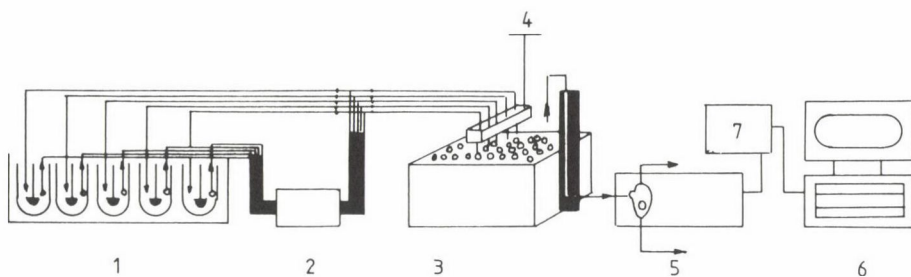


5. ábra. A gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási tulajdonságainak vizsgálatára kialakított első mérőrendszer sematikus rajza (Analyst, 1974)

T - hőmérő, k - keverő, P - pumpa, E<sub>1</sub> - munkaelektrod, E<sub>2</sub> - vonatkozási elektrod

csolatos követelmények az utóbbi években rendkívül szigorúak lettek, ennek a feladatnak a megoldására csak sokkal bonyolultabb mérőrendszer használható. Az elmúlt években két különböző rendszerű automata oldódás-vizsgáló berendezést alakítottunk ki. Egyfelől a különböző gyógyszerkönyvek (USP XXII., British Pharmacopeia, European Pharmacopeia) által előírt oldóegységet elkészítve és alkalmazva, másfelől számítógépes folyamatirányítást és adatértékelést biztosító analitikai rendszert kifejlesztve. Az egyik berendezésről részletesen írtunk a Gyógyszerészet c. folyóiratban /7/, a mérőrendszer kialakításának folyamatáról, ill. problémáiról pedig a Laboratory Robotics and Automation c. folyóiratban /8/; így erről a mérőrendszerről a továbbiakban nem írunk, megemlítjük viszont azt a mérőrendszert, amely egy korábbi munkánk eredményét alkalmazza. Nagy mintasorozatok elemzésére korábban egy automata polarográfiás és spektrofotometriás mérőrendszert alakítottunk ki /9, 10/. Ennek a berendezésnek a fejlesztése során az áramló oldatos és a nyugvó oldatban végrehajtott elemzések együttes alkalmazásának problémájával kerülünk szembe, és mind a spektrometriás, mind a polarográfiás üzemmód esetére sikerült elméletileg megalapozott, ugyanakkor reprodukálható analitikai eredményeket szolgáltatató megoldást találnunk. Az egyébként igen sokféle területen alkalmazható berendezést mi egy célfeladat megoldására készítettük,





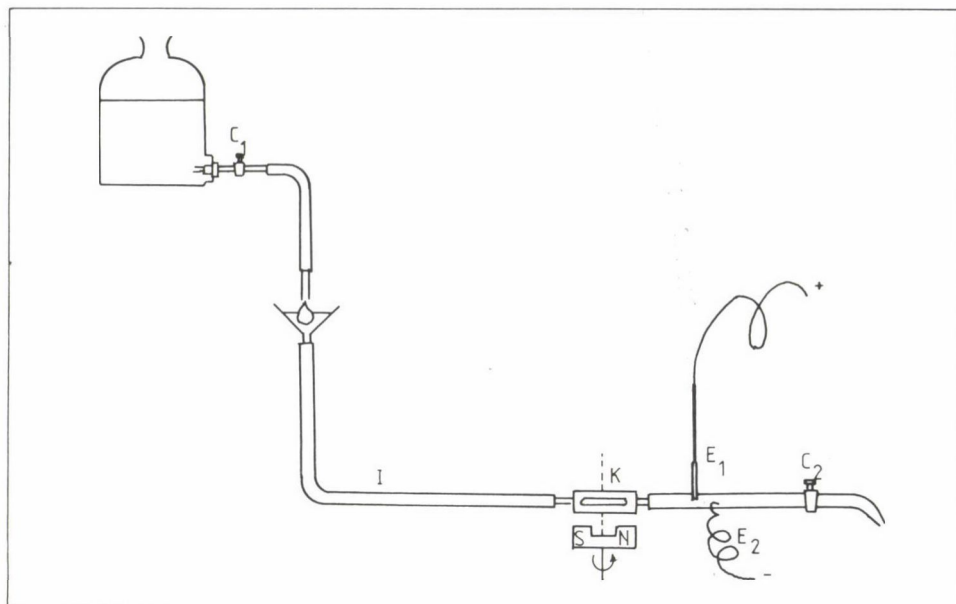
6. ábra. Gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási tulajdonságainak vizsgálatára szolgáló mérőrendszer

1. Oldóegység, 2. Perisztaltikus pumpa, 3. Mintatartó/váltó, 4. Mintavevő egység  
5. Spektrométer, 6. Számítógép, 7. Interface

nevezetesen gyógyszerkészítmények egyedi hatóanyag-tartalmának meghatározására, azaz az ún. tablettánkénti egységesség (content uniformity) vizsgálatára.

A hatóanyag-kioldódás vizsgálatára kialakított másik berendezésünk a fent említett mérőrendszert spektrometriás üzemmódban alkalmazza. Az oldódásvizsgáló berendezés működésének lényege, hogy egy alkalmasan kialakított mintavevő a 6 oldóedényből azonos időpontokban vesz mintát, s a mintákat egy 200 minta befogadására alkalmas mintavevő/váltó edénykéibe juttatja. A minták elemzése ezután a korábban idézett közleményekben /9, 10/ leírtak szerint történik. Az elemzés történhet a mintavétellel párhuzamosan, illetve a kioldódási vizsgálat befejezése után az összegyűjtött minták egymás utáni elemzésére is lehetőség van (6. ábra). Az elsőként említett mérőrendszer a Richter Gedeon Gyógyszergyár felkérése alapján készült, az utóbbi Tiszavasváriban működik az Alkaloida Vegyészeti Gyárban.

Az eddig említett detektorok, mérőrendszerek ismertetése során nem követtem a kronológiai sorrendet, most viszont szeretnék visszanyúlni azokhoz az időkhöz, amikor Nagy Géza kollégámmal együtt áramló oldatos vizsgálatainkat elkezdtük. Az 1968–69-es években a Veszprémi Vegyipari Egyetem Analitikai Kémiai Tanszékén korábban kifejlesztett szilikongumi alapú voltametriás grafitelektródok sajátosságait tanulmányoztuk, s ennek keretében kis átmérőjű (1–2 mm) — ma talán "minielektródoknak" nevezhető — elektródokat készítettünk. Ezeket az elektródokat építettük be (kloridozott ezüst-szál vonatkozási elektróddal együtt) egy gumicsőbe, s így vizsgáltuk a kloridionokat, alapelektrolitot és a modellként alkalmazott elektroaktív komponenst tartalmazó áramló oldatok hatására kialakult áramerősség-jeleket, különböző kísérleti körülmények között /11/.

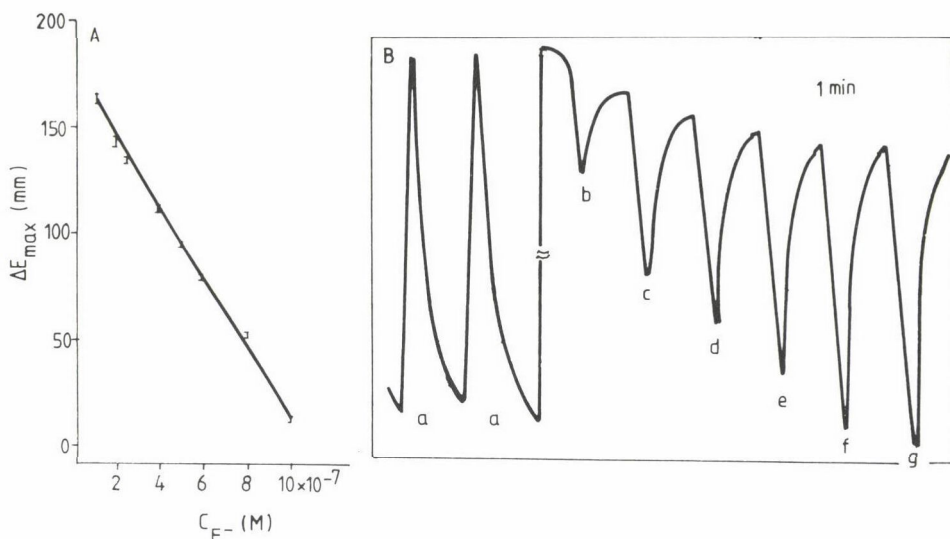


7. ábra. Áramló oldatos, injektálásos mérések megvalósítására alkalmas mérőrendszer (Nagy, Fehér, Pungor, Anal. Chim. Acta 1970)  
 $C_1$ ,  $C_2$  - csapok, I - az injektálás helye, K - keverő,  $E_1$ ,  $E_2$  - munka, ill. vonatkozási elektród

Pungor professzor javaslatára a továbbiakban injekciós fecskendő segítségével elektroaktív komponens oldatából juttattunk be részleteket áramló alapelektrolitba. Az elektroaktív komponens határáram szakaszában megválasztott potenciálon, időben követve az áramerősség-értékeket, a várhatóan csúcsalakú görbéket sikerült ugyan regisztrálni, a reprodukció ugyanakkor meglehetősen sok kívánnivalót hagyott maga után. Különböző keverési lehetőségeket kipróbálva, végül egy mágneses keverő által meghajtott keverőcella alkalmazása mellett döntöttünk. Ezt a mai szemmel meglehetősen primitív mérőrendszer mutatja be a 7. ábra, amely 1970-ben megjelent közleményünkben /12/ való.

Az injektálásos méréstechnikával a továbbiakban is foglalkoztunk, de sajnos nem publikáltunk eleget. Egy 1974-ben megjelent közleményünkben /13/ összefoglaltuk azokat a lehetőségeket, amelyek bonyolult mérőrendszer kialakítása nélkül is alkalmasak az injektálásos technikával való koncentráció-meghatározásra.

1975-ben új korszak kezdődött; ekkor publikálta ugyanis Ruzicka és Hansen a Flow Injection Analysis (FIA) c. közleményét /14/. Ettől kezdve rendkívül intenzíven, sok munkatárssal foglalkoztak a méréstechnika fejlesztésé-



8. ábra. Esővíz fluorid-koncentrációjának meghatározása injektálásos mérés technikával potenciometriás detektálás alkalmazásával

A - kalibrációs görbe, B - regisztrátum

Mérési körülmények: Áramlási sebesség: 1,0 ml/perc; Injektált térfogat: 250  $\mu$ l, Vivőoldat:  $10^{-6}$  mol/l fluorid-ion TISAB pufferben, a -  $2,5 \times 10^{-7}$ , b -  $8,0 \times 10^{-7}$ , c -  $6,0 \times 10^{-7}$ , d -  $5 \times 10^{-7}$ , e -  $4,0 \times 10^{-7}$ , f -  $2,5 \times 10^{-7}$ , g -  $2,0 \times 10^{-7}$  mol/l

vel és alkalmazásával. Sok és jó közleményt jelentettek meg, sok konferencián népszerűsítették a mérés technikát, így természetesen annak kifejlesztését mindenki nekik tulajdonítja. Mi ez idő tájt még reménykedtünk a mérőrendszer ipari megvalósításában, amire azonban -- mint később kiderült -- semmi alapunk nem volt. Szerény vigasz, hogy Stewart /16/ "Flow-Injection Analysis: A review of its early history" c. cikkében a következőket írja: In 1970 Nagy, Fehér and Pungor reported on the use of graphite electrodes for the voltammetric measurement of samples injected into continuously flowing streams. This is earliest report I have found of what today would be called flow-injection analysis."

Az is az igazsághoz tartozik, hogy a 70-es évek közepén egy áramló oldatos, titrálásos mérés technika kifejlesztése (pl. /16, 17/) és tanulmányozása is elvonta figyelmünket az injektálásos mérés technikával kapcsolatos munkáink közlésétől, illetve a mérőrendszer megvalósításával kapcsolatos nehézségektől.

Az injektálásos mérés technika megvalósítására alkalmas első hazai automata mérőrendszer végül is a 80-as években készült el Tanszékünkön. Az egyébként széles körben, azaz különböző analitikai feladatok megoldására alkalmazható berendezés ez esetben egy konkrét feladat megoldására, nevezete-

sen esővíz savasságának és fluoridion-koncentrációjának meghatározására készült, azaz egy kétcsatornás berendezés volt. A mérőrendszer kialakításának problémái mellett természetesen a felmerülő analitikai feladatokat is meg kellett oldani [18, 19]. A kis fluorid-koncentrációk ( $8 \times 10^{-6}$  mol/l) meghatározására oly módon nyílt lehetőség, hogy a koncentrációméréshez alkalmazott áramló oldat a fluorid-méréshez általánosan alkalmazott pufferen, a TISAB (Total Tonic Strength Adjusting Buffer)-on kívül fluoridionokat is tartalmazott  $10^{-6}$  mol/l koncentrációban. Ennek eredményeként az ennél nagyobb fluoridkoncentrációknál "pozitív", az ennél kisebb koncentrációknál "negatív" csúcsokat kapunk (lásd 8. ábra). Itt tartjuk érdemesnek megjegyezni, hogy az áramló oldatos potenciometriás méréseknél az áramló oldat (vivőoldat) mindig tartalmazza kis koncentrációban azt az iont, amelyre az alkalmazott elektród szelektív. Ez a potenciometriás érzékelő jól definiált potenciáljának biztosítására szolgál, aminek akkor van elsősorban jelentősége, ha a mintákat nem közvetlenül egymás után injektáljuk az analízis-csatornába [20].

A 80-as évek végén olyan automata injektálásos mérőrendszer megépítésére is sor került, amely esővizek savasságának és vezetésének mérésére alkalmas. E mérőrendszer fejlesztésénél a megfelelő áramló oldatos vezetés-mérés kidolgozása jelentette a legnagyobb gondot. Egy ilyen berendezés jelenleg is működik a Bécsi Műszaki Egyetem Analitikai Kémia Tanszékén, a Környezetvédelmi Laboratóriumban.

Az eddig említetteken kívül Csoportunkban még számos méréstechnika és mérőrendszer kialakítására és tanulmányozására került sor, ezek tárgyalása azonban meghaladná e közlemény terjedelmi lehetőségeit.

Végül feltétlenül meg kell említenem, hogy ezek a munkák egy team kutatásainak, erőfeszítéseinek eredményei; kötelességemnek érzem, hogy a résztvevők közül legalább néhánynak a nevét megemlítsem: Nagy Géza, Horvai György, Lindner Ernő, Fucskó János, Pál Ferenc, Jeney Judit, Horváth Mária, Kolbe Ilona, Niegreisz Zsuzsa, Szűcs László, Sárkány Péter, Slezsák István.

\* \* \*

Összefoglalóan: a közlemény a BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszékének Elektroanalitikai Csoportjában kifejlesztett mérőrendszerek közül mutat be néhányat, így a kromatográfiás detektálás céljaira kifejlesztett amperometriás és nagyfrekvenciás vezetési (oszillometriás) detektort, a gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási tulajdonságainak vizsgálatára alkalmas berendezést, valamint az áramló oldatos injektálásos mérőrendszert.



1. Tóth, K., Lindner, E., Jeney, J., Gráf, E., Horváth, M., Pungor, E., Bitter, I., Meisel, T. Jr., Ágai, B., Töke, L., Buck, R. P., Kellner, R.: Electrochemistry of passive membranes with neutral carriers Ion-Selective Electrodes 5 (ed.: Pungor, E.), Akadémiai Kiadó, Budapest 1989, p. 3–30.
2. Váradi, M., Fehér, Zs., Pungor, E.: Determination of purine bases by means of chromatovoltammetry. *J. of Chromatography* **90**, 259–265 (1974).
3. Szűcs, L., Horvai, G., Fekete, J., Pungor, E.: Band broadening in a wall-jet type electrochemical detector for liquid chromatography. *Microchim. Acta*, III. 259–267 (1988).
4. Pungor, E., Pál, F., Tóth, K.: Oscillometric Flow Cell for Measurement of Conductivity and Permittivity. *Anal. Chem.* **55**, 1728–1731 (1983).
5. Pál F., Hrabéczyne Pál A., Pungor E.: Oszcillometriás mérések áramló rendszerekben III. Oszcillometriás mérőkészülék alkalmazása az ionkromatográfiában. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **95**, 545–552 (1989).
6. Fehér, Zs., Nagy, G., Tóth, K., Pungor, E.: The Use of Precipitate Based Silicone Rubber Ion-selective Electrodes and Silicone Rubber Based Graphite Voltammetric Electrodes in Continuous Analysis. *Analyst* **92**, 699–708 (1974).
7. Fehér Zs., Kolbe I., Lindner E., Szepesváryné Tóth K., Horvai Gy., Nagy G., Sárkány P., Pungor E.: Automata mérőrendszer gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási tulajdonságainak vizsgálatára. *Gyógyszerészet* **34**, 189–195 (1990).
8. Fehér, Zs., Kolbe, I., Pungor, E.: Dissolution Analysis System with Sequential Sampling and Analysis. *Laboratory Robotics and Automation* **5**, 33–41 (1993).
9. Fehér, Zs., Horvai, G., Nagy, G., Niegresz, Zs., Tóth, K., Pungor, E.: A polarographic and spectrophotometric routine analyzer for assaying content uniformity in pharmaceutical quality control. *Anal. Chim. Acta* **145**, 41–50 (1983).
10. Fehér Zs., Horvai Gy., Nagy G., Niegresz Zs., Tóth K., Pungor E.: Polarográfiás és spektrofotometriás sorozatelemző készülék gyógyszerkészítmények hatóanyag-tartalmának ellenőrzésére, I. *Magyar Kémiai Folyóirat* **90**, 377–382 (1984).
11. Pungor, E., Fehér, Zs., Nagy, G.: Application of silicone rubber-based graphite electrodes for continuous flow measurements. Part I. General relationships. *Analytica Chimica Acta* **51**, 417–424 (1970).
12. Nagy, G., Fehér, Zs., Pungor, E.: Application of silicone rubber-based graphite electrodes for continuous flow measurements. Part II. Voltammetric study of active substances injected into electrolyte streams. *Analytica Chimica Acta* **52**, 47–54 (1970).
13. Fehér, Zs., Pungor, E.: The application of hydrodynamic voltammetry in chemical analysis. *Anal. Chim. Acta* **71**, 425–432 (1974).
14. Ruzicka, J., Hansen, E. H.: Flow Injection Analyses. Part I. A new concept of Fast continuous Analysis. *Anal. Chim. Acta* **78**, 145–156 (1975).
15. Stewart, K. K.: Flow-Injection Analysis: A review of its early history. *Talanta* **28**, 789–797 (1981).
16. Nagy, G., Fehér, Zs., Tóth, K., Pungor, E.: A novel titration technique for the analysis of streambed samples — The triangle-programmed titration technique. Part I. General Considerations. *Anal. Chim. Acta* **91**, 87–96 (1977).
17. Nagy, G., Fehér, Zs., Tóth, K., Pungor, E.: A novel titration technique for the analysis of streambed samples — The triangle programmed titration technique. Part III. Titrations with Electrically Generated Bromine. *Anal. Chim. Acta* **100**, 181–191 (1978).
18. Tóth, K., Fucskó, J., Lindner, E., Fehér, Zs., Pungor, E.: Potentiometric detection in flow analysis. *Anal. Chim. Acta* **179**, 359–370 (1986).
19. Fucskó, J., Tóth, K., Pungor, E., Kunovits, J., Puxbaum, H.: Application of ion-selective electrodes in environmental analysis. Determination of acid and fluoride concentrations in rain water with flow injection system. *Anal. Chim. Acta* **194**, 163–170 (1987).
20. Pungor, E., Fehér, Zs., Nagy, G., Tóth, K.: Automatic Electrochemical Analysis: Part II. *CRC Reviews in Analytical Chemistry* **14**, 175–230 (1983).



## AZ ÉLELMISZERTARTÓSÍTÓ HŐKEZELÉSHEZ KAPCSOLÓDÓ KUTATÁSOK ÚJ EREDMÉNYEI

KÖRMENDY IMRE

(Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem, Élelmiszeripari Kar, Konzervtechnológiai Tanszék)

Az élelmiszertartósító hőkezelés jelentőségét alátámasztja az a tény, hogy hazánkban az ipari eljárással tartósított élelmiszer kb. 80%-ához hőkezelést alkalmaznak. A korszerű számítási és méretezési módszerek kialakítása Bigelow és társainak (1920) munkásságával kezdődött /1/. Az eredmények sokáig csak konzervedényben végzett hőkezelésre vonatkoztak, átfolyó rendszerben végzett hőkezelés egzaktabb kezelése az élelmiszer tartózkodási időeloszlásának figyelembevételétől számítható /2, 3/. Konzervedények hőkezelés alatti igénybevételére vonatkozó alapozást Righi (1955) munkája jelentette /4/.

Itthon az 1950-es évek elejétől a Konzerv-, Hús- és Hűtőipari Kutató Intézetben, majd a Konzerv- és Paprikaipari Kutatóintézetben (KPKI) folyt idevágó kutatás és fejlesztés /5—11/. Jelenleg a Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem (KÉE) Élelmiszeripari Karának két tanszékén, a Konzervtechnológiai Tanszéken (KT) részben az OTKA I/3 319. sz. téma keretében, valamint a Mikrobiológiai Tanszéken, továbbá az egyetem szegedi Főiskolai Karán és az Országos Húsipari Kutató Intézetben folyik hőkezeléssel kapcsolatos kutatás.

A hazai kutatások kezdettől fogva az ipari gyakorlat támogatására irányultak. A KÉE Konzervtechnológiai Tanszékén 1980-tól folytatott kutatómunka részben a KPKI előző munkásságára épült.

A következőkben felsorolt eredmények, felismerések és koncepciók révén jelentősebben befolyásolják a további vizsgálatokat, az iparilag is hasznosítható számítási és mérési eljárások kialakítását is.

1. A hőkezelési egyenértékekre vonatkozó eredmények kapcsolatot teremtenek az egyenértékek és tulajdonságváltozások kinetikája között /12, 13/. Az egyenérték-számítás változó hőmérsékleten végzett tulajdonságintenzitás számításának része. Több egyenérték párhuzamos számítására vonatkozó algoritmusok, az egyenértékek és a hozzájuk tartozó tulajdonságintenzitások

szélső értékeire, átlagára vonatkozó felismerések, a termikus és tulajdonság-intenzitás szempontjából tekintett "hidegpont" megkülönböztetése fontos részeredmények. Lehetőség nyílt a klasszikus "hidegponti" méretezés mellett megtűrt selejtarányra való méretezésre is, valamint az Arrhenius-egyenlet alkalmazására. Átfolyó rendszerű hőkezelésre is (állandó hőmérsékletű egységek, makrokeveredés vagy elsőrendű változás) alkalmazható az egyenérték-számítás /14, 15/.

Konzervedényben végzett hőkezeléskor az egyenérték-számításhoz több feladat kapcsolódik:

- Kizárólagos hővezetés az élelmiszerben, tulajdonságváltozás diffúziós kiegyenlítődés nélkül.

- Kizárólagos hővezetés az élelmiszerben, diffúziós kiegyenlítődés melletti tulajdonságváltozás.

- Konvektív hőátvitelre épülő tulajdonságváltozás.

- Konvektív és hővezetési hőátvitel kombinációjára épülő tulajdonságváltozás.

Több eredmény párhuzamos külföldi eredményekkel egyezik. A szerző kutatóhelye lényegében az első és harmadik feladatra vonatkozólag rendelkezik megoldásokkal.

2. Változáskinetikai eredmények az  $n$ -edrendű változások köréből /16/ hő okozta tulajdonságváltozások leírására szolgáltak. A rögzített hőmérsékleteken végzett kinetikai mérések kiértékeléséhez az eredeti tulajdonság időbeli változását linearizáló transzformációt kerestek. A sebességi állandókat így lineáris regresszióanalízissel kapták. Az analízis a varianciák homogenitásvizsgálata alapján súlyozott vagy súlyozatlan lehet. Az aktiválási energiát ( $E_a$ ) és referencia sebességi állandót ( $k_r$ ) az összes mérési adatból egyetlen, a legkisebb négyzetek módszerén alapuló regresszióanalízissel határozták meg. Így értékelték Horák és Kessler /17/ régebbi eredményeit, valamint Pátkai 5-HMF képződésére vonatkozó méréseit (grapefruit-lében és modell-oldatban /18, 19/).

Megállapították, hogy a változáskinetikához kapcsolódó prediktív számítások (az egyenérték-számítás alkalmazása is ide sorolható) pontosíthatók, ha egyetlen  $z$ -érték vagy aktiválási energia alkalmazása helyett a laboratóriumi mérések rögzített hőmérsékletei között érvényes interpolációs konstansokat alkalmaznak /20/. A számítási többlet számítógépes program alkalmazásakor nem okoz nehézséget.

Az  $n$ -edrendű (empirikus) változás differenciálegyenlete:  $dA/dt = -k(A - A_0)^n$

Az eredetileg elsőrendű változáshoz tartozó időállandó fogalmát  $n$ -edrendű változásra ( $n \neq 1$ ):

$$D = \frac{(A_i - A_0)^{1-n}}{(1-n)k} = \frac{y_i}{(1-n)k}, \quad y_i \neq 0;$$

$$D = \frac{y^*}{(1-n)k}, \quad y_i = 0 \quad \dots(1)$$

formában általánosították. Az előző összefüggésekben  $A$  a tulajdonságintenzitás,  $A_i$  annak kezdőértéke. Az  $A_0$  alapértéktől való eltérés jellemzi a változást. A linearizáló transzformáció  $y = (A - A_0)^{1-n}$ .

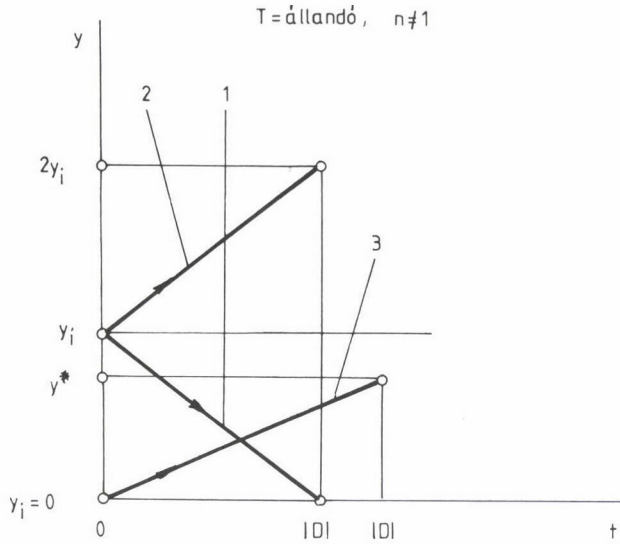
Az időállandó ( $D$ ) első esetben a transzformált intenzitás kezdőértékének ( $y_i$ ) zérusra csökkenéséhez vagy megduplázásához, második esetben ( $y_i = 0$ ) megállapodásként rögzített  $y^*$  eléréséhez szükséges idő (lásd az 1. ábrát).

Fontos felismerés az, hogy az időállandó és sebességi állandó ( $k$ )  $y_i \neq 0$  esetben  $Dk = y_i/(1-n)$  kapcsolat révén függ a kezdőértéktől. Ha tehát  $k$   $y_i$ -től függetlenül állandó (klasszikus reakciókinetika), akkor  $D$  arányos  $y_i$ -vel. Ha pedig  $D$   $y_i$ -től függetlenül állandó, úgy  $k$  arányos  $y_i$ -vel. Könnyen belátható, hogy a túlélő mikrobák darabszám-koncentrációjának nem-elsőrendű csökkenésekor az utóbbi esetről van szó, ha a túlélők koncentrációja az egyedi rezisztencia eloszlását tükrözi. A viszonyokat a 2. ábra magyarázza.

3. Reaktorteknikai elvek és számítási módszerek fejlesztése. Sorba kapcsolt, a tartózkodási idő szempontjából független, egyenként állandó (de egymás között eltérő) hőmérsékletű hőkezelő egységekből álló átfolyó rendszerű reaktorban létrejövő átlagos kilépő tulajdonságintenzitás ( $A$ ) számítására egzakt összefüggést dolgoztak ki. Fel kell még tételezni az egységek zárt jellegét (az axiális keveredés diszperziós modelljeinek megfelelően), makrokeveredést és az első egység belépő intenzitásának állandóságát, valamint stacionárius viszonyokat [21, 22]. A végeredmény:

$$\bar{A} = \int_0^{\infty} A(\lambda) E'(|\lambda|) d(|\lambda|), \quad \dots(2)$$

ahol  $A(\lambda)$  a tulajdonságintenzitás állandó hőmérsékleten ( $T = \text{állandó}$ ) végbe menő változását a  $\lambda = kt$  módosított tartózkodási idő függvényében megadó



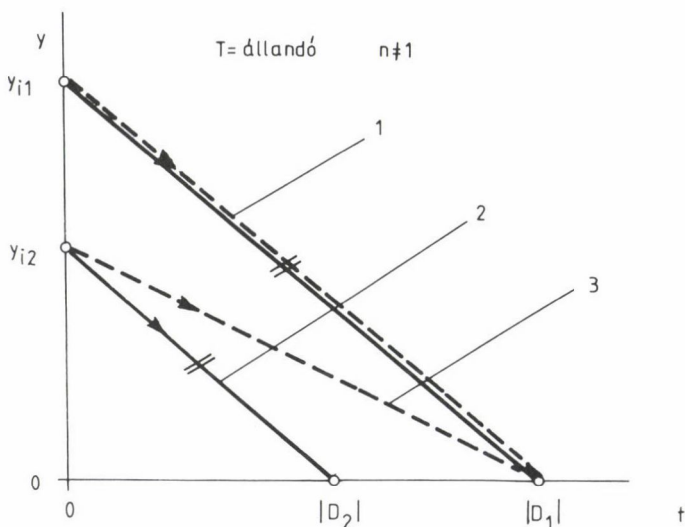
1. ábra. Az időállandó ( $D$ ) jelentése nem-elsőrendű változások esetében. 1: időben ( $t$ ) csökkenő transzformált tulajdonságintenzitás ( $y$ ); 2: időben növekvő transzformált intenzitás; 3:  $y_i = 0$  értékről induló változás

kapcsolat ( $t$  = tartózkodási idő).  $E'(|\lambda|)$  az egységek tartózkodási időeloszlásából az adott egység hőmérsékletét figyelembe vevő módosított idő szerinti módosított sűrűségfüggvények konvolúciója (szintén sűrűségfüggvény). A  $j$ -ik egységhez:

$$E'_j(|\lambda_j|) = \frac{1}{|k_j|} E(t_j) = \frac{1}{|k_j|} E\left(\frac{\lambda_j}{k_j}\right). \quad \dots(3)$$

Emlékeztetni kell arra, hogy a reaktor tartózkodási időeloszlása az egységek időeloszlásának konvolúciója (a függetlenség miatt). A 3. ábrán három egység tartózkodási időeloszlásának sűrűségfüggvénye és az együttes tartózkodás (eredő) sűrűségfüggvénye látható. A 4. ábrán az együttes tartózkodás sűrűségfüggvényén kívül a módosított eloszlás is látható, a módosított idő függvényében. A (2) összefüggés  $E'(|\lambda|)$  szerint súlyozott átlag képzését jelenti. Egyetlen egység esetén az átlag az eredeti sűrűségfüggvény szerinti súlyozással is képezhető.

Mikrobák hő okozta pusztulásakor, amennyiben a túlélők koncentrációjának változása az egyedi hőrezisztencia eloszlásának következménye, a kilépő túl-



2. ábra. A sebességi állandó ( $k$ ) és az időállandó ( $D$ ) és a kezdeti transzformált intenzitás ( $y_i$ ) kapcsolatát magyarázó ábra. 1: változás  $y_{i1}$  kezdeti transzformált intenzitáshoz; 2: változás  $y_{i2}$  mellett, ha  $k$  független a kezdőértéktől (az 1 és 2 jelű egyenesek párhuzamosak); 3: változás  $y_{i2}$  mellett, ha  $D$  független a kezdőértéktől (az 1 és 3 jelű egyenesek azonos pontban futnak össze)

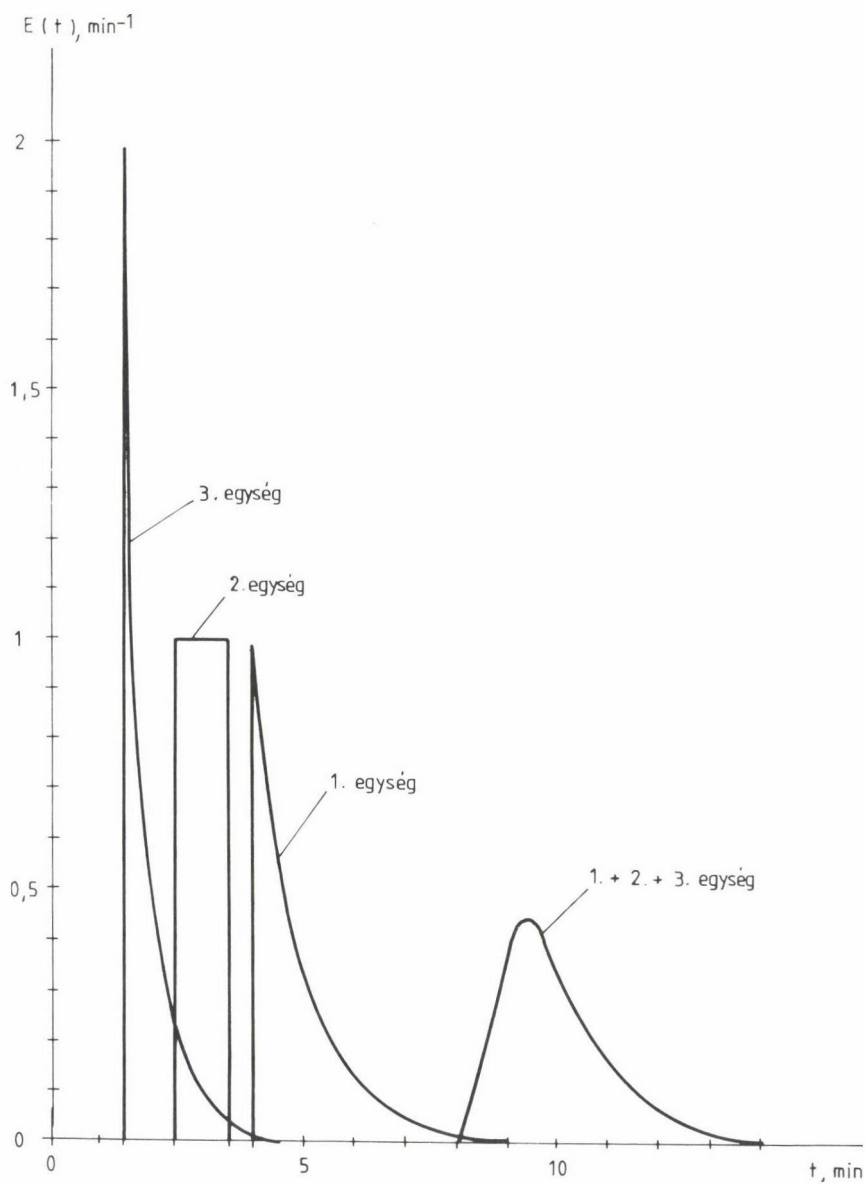
élők átlagos koncentrációja a makrokeveredés elvén, vagyis a (2) összefüggéssel számítható, függetlenül attól, hogy az élelmiszer milyen módon keveredik.

Fontos látni, hogy a (2) összefüggés használata feltételezi a térfogat (esetleg tömeg) szerint súlyozott keverés törvényének érvényességét. Koncentrációk triviálisan követik ezt a lineáris keveredési törvényt. Egyéb tulajdonságok nem feltétlenül. Mért színkoordinátákra vonatkozóan negatív eredményt kaptak. Megoldási lehetőség: a tulajdonságintenzitásokat megfelelő transzformációval olyan értékekre kell átszámolni, amelyek követik a lineáris keverési törvényt, a (2) összefüggésben pedig az  $A(\lambda)$  összefüggést a transzformációnak megfelelően át kell írni /21, 23, 24/.

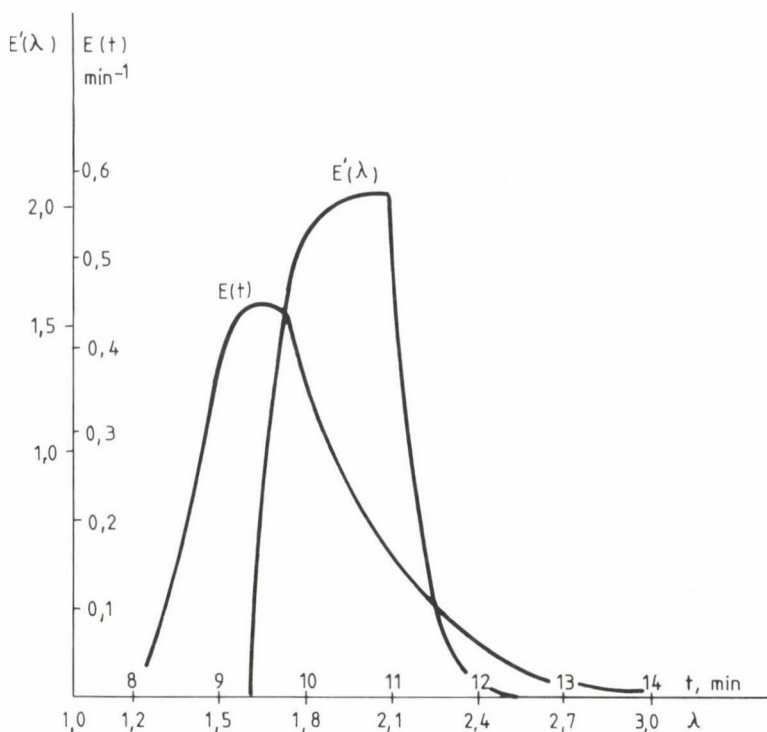
Ha az egységekben a hőmérséklet változik, úgy kísérleti úton megfelelő átlaghőmérséklet, ill. átlagos letalitásérték megállapítása szükséges. Egyik lehetőség (hosszú csatornák esetén) a Bateson-féle (1971) /25/ egyszerűsítés alkalmazása /15/.

4. Közvetlenül ipari alkalmazásra szánt eredmények osztott hidrosztatikus (OHS) berendezések, folytonos üzemű pasztörizáló alkalmazásához kapcsos-





3. ábra. Három darab sorba kapcsolt független egység tartózkodási időeloszlásának sűrűségfüggvényei, valamint az együttes tartózkodás időeloszlásának konvolúcióval képzett sűrűségfüggvénye. 1. és 3. egység holt-idős, exponenciális eloszlású. 2. egység egyenletes eloszlású



4. ábra. A három egység együttes módosított sűrűségfüggvénye  $/E'(\lambda), \lambda > 0/$  a módosított idő  $(\lambda)$  függvényében és az együttes időeloszlás sűrűségfüggvénye  $/E(t)/$  az együttes tartózkodási idő  $(t)$  függvényében. A sűrűségfüggvények alakjában látható különbség oka az egységek eltérő hőmérséklete

lódnak. Optimumkereső elvhez kapcsolódóan régebben kidolgozott eljárás és program /12, 26/ OHS berendezések kb. 100 üzemi alkalmazásának ismeretére épült, jelenleg modern számítógépen kezelhető fejlesztett változatban /27/ áll rendelkezésre. Az eljárás segítségével szakember gyorsan képes véges számú üzemi hőkezelési változatot előállítani. Így az egyes változatok összehasonlítása is könnyebbé válik.

Hengeres konzervben kizárólagos hővezetés esetére (diffúziós koncentrációkiegyenlítődés nélkül) a véges különbségek (elemi hőmérlegek) módszerére alapozottan hőmérséklet- és tulajdonságmező számítására alkalmas eljárást dolgoztak ki. Ezt olyan módszerrel kombinálták, amelyekkel számított és mért értékek eltérésének minimalizálása révén az élelmiszer hővezetési tényezőjét és a külső hőátadási tényezőt meg lehetett határozni. Kísérleti eredményeket kaptak OHS berendezésben, fekvő autoklávban és laboratóriumi készüléken /12,

28, 29/. Kopelman és Pflug /30/ módszere csak laboratóriumi készülékhez volt alkalmas. Erőteljes természetes konvekció esetére vonatkozóan szintén kaptak újabb eredményeket /31/.

Jelentős erőfeszítéseket tettek konzervedényben hőkezelés alatt kialakuló terhelés számítására, számítások és mérések összehasonlítására vonatkozóan. Az eddig megjelent publikációk /24, 32, 33, 34/ a kutatási célkitűzés részeredményeit ismertetik.

A kutatásokban a szakirodalomban idézett munkatársakon kívül régebben Dr. Szenteleki Károly, újabban dr. Felföldi József, Gion Béla és Nagy Margit is részt vett.

\* \* \*

Összefoglalóan: a KÉE Konzervtechnológiai Tanszékén élelmiszerek hőkezelésével kapcsolatos kutatások (OTKA I/3 319. sz. téma és más témák) főbb eredményei a következők:

Hőkezelési egyenértékek számításának és alkalmazásának fejlesztése. Az élelmiszer hő okozta tulajdonságváltozásaihoz tartozó n-edrendű kinetikai leírás pontosítása: az időállandó fogalmának általánosítása; kísérletek kiértékelése megfelelő linearizáló transzformáció keresésével; 5-HMF képződésének vizsgálata némelyik citrusféle levében és egy modell oldatban.

Szegregációs reaktorokkal kapcsolatos néhány elv felismerése: eljárás sorba kapcsolt, független egységekből álló reaktor kilépő tulajdonságintenzitásának számítására; tulajdonságintenzitások keverésére vonatkozó felismerések.

Eljárás és program hőmérséklet- és tulajdonságmező számítására vezetéssel melegező konzervedényekben, egyes termofizikai állandók egyidejű meghatározásával (ipari) sterilizáló berendezésekben. Számítási és kísérleti módszerek fejlesztése konzervedényekben hőkezeléskor kialakuló terhelések és térfogatváltozások meghatározására.

### Irodalom

- LJTÜ = A "Lippay János Tudományos Ülésszak" előadásai és poszterei. Élelmiszeripar. Élelmiszer-technológiai Szekció. A Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem kiadványa, Budapest, 1992.
1. Bigelow, W. D., Bohart, G. S., Richardson, A. C., Ball, C. O.: Heat penetration in processing canned foods. Res. Lab. Natl. Cannery Assn., Washington D.C., Bulletin No. 16-L (1920).
  2. Sczalzo, A. M., Dickerson, R. W., Read, R. B., Parker, R. W.: Residence times of egg products in holding tubes of egg pasteurizers. Food Technology 23 (5), 678 (1969).

3. Charm, S. E.: Fundamentals of Food Engineering. AVI Publishing Co., Westport (Connecticut), 1971.
4. Righi, H.: Bestimmung der Wirkdrucke beim Sterilisieren von Dosenkonserven. "Fortschritte in der Technologie des Konservierens von Gemüse und Obst"-ban (szerzők: Heiss, R., Righi, H.), Szerger und Hempel, Braunschweig, 167–213 (1955).
5. Gyönös K.: A hőpenetrációnak mint a hőkezeléssel történő tartósítás tényezőjének vizsgálata. Kandidátusi értekezés (MTA), Budapest, 1957.
6. Ott J., Virágos I.: A belső nyomás alakulása üvegbe zárt készítményeknél, hővel történő sterilizés esetén. A Konzerv-, Hús- és Hűtőipari Kutató Intézet Közleményei, I–II., 15 (1958).
7. Körmendy I., Jegesi Gy.: Pépes anyagok csöves hőkicserélőinek méretezésével kapcsolatos néhány kérdés vizsgálata. Gép, 13 (2), 49 (1961).
8. Körmendy I.: Kiegészítő megoldások változó hőmérsékleten végbemenő hőpusztulási és egyéb hasonló folyamatok számításához. Élelmzési Ipar 20 (7), 193 (1966).
9. Magyar Szabadalom: Hidrosztatikus sterilizáló berendezés, automatikus hőmérsékletszabályozással. Alapszám: KO-226, lajstromszám: 158292. Budapest, 1968.
10. Schmied J.: Folytonos üzemű osztott hidrosztatikus sterilizáló berendezés "Hunister". Konzerv- és Paprikaipar, különszám (VI. Konzervipari Higiéniai Napok). —, 22 (1974).
11. Horváth J.: Ikerszerű nagyteljesítményű sterilizáló berendezések a konzerviparban. Konzerv- és Paprikaipar, — (3), 105 (1984).
12. Körmendy, I.: Outline of a system for the selection of the optimum sterilization process for canned foods. I. Calculation methods. Acta Alimentaria, 16 (1), 3 (1987).
13. Körmendy I.: Tulajdonságváltozások kinetikája. "Az Élelmiszertartósítás Elméleti Alapjai"-ban (szerk.: Farkas J.). A KÉE jegyzete, Budapest, 231–247 (1990).
14. Körmendy I.: A sterilizálás és pasztörizálás ipari technológiái. "Konzervtechnológia I–II."-ben (szerk.: Körmendy I., Török Sz.). A KÉE jegyzete, Budapest, 333–394 (1990).
15. Körmendy I.: Átfolyó rendszerű hőkezelő berendezések méretezése a hőkezelt élelmiszer tulajdonságváltozásai szempontjából. Konzervűjság, — (3), 101 (1991).
16. Levenspiel, O.: Chemical Reaction Engineering. J. Wiley and Sons, Inc., New York, London (1972).
17. Horak, F. P., Kessler, G. K.: Thermische Thiaminschädigung, eine Reaktion 2. Ordnung. Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, 173, 1 (1981).
18. Körmendy I., Pátkai Gy.: A tapasztalati reakciókinetika egyenleteinek alkalmazása 5-HMF képződésének leírására. LJTÜ, 283 (1992).
19. Pátkai Gy., Körmendy I., Koncz L.: Kutatási részjelentés (témaszámok: OTKA I/3 319; kód-szám: 050130). KÉE Konzervtechn. Tanszék, 1992.
20. Körmendy, I.: Development of methods and an example for the determination of kinetic constants in relation to the heat treatment of food. Acta Alimentaria, 20 (3/4), 269 (1991).
21. Körmendy I.: Az Élelmiszertartósító Hőkezelés Számítási és Mérési Módszereinek Fejlesztése. Doktori értekezés (MTA), Budapest, 1990.
22. Körmendy, I.: Variation of quality attributes in serially connected independent food reactor units. New calculation methods. Előadás, CHISA '93 Kongresszus, 1993. VIII. 29–IX. 3. Prága.
23. Miklós M.: Színkeverés vizsgálata élelmiszereknél (témavezető: Urbányi Gy.). Diplomamunka, KÉE, Budapest, 1990.
24. Körmendy I., Erdélyi M., Koncz L., Mészáros L., M.-né Sényi J., Pátkai Gy.: Az élelmiszertartósító hőkezelés területén a KÉE Konzervtechnológiai Tanszéken elért eredmények. I–II. rész. Élelmzési Ipar, 46 (6), 169; (7), 213 (1992).
25. Bateson, R. N.: The effect of age distribution on aseptic processing. Chem. Engng. Progr. Syms. Series. No. 108, 67, 44 (1971).
26. Körmendy I.: Eljárás osztott hidrosztatikus sterilizáló berendezések (OHS) üzemi technológiai változatainak gyors előállítására. Konzerv- és Paprikaipar, — (3), 89 (1985).
27. Erdélyi M., Körmendy I.: Újabb eredmények hőkezelő berendezések üzemi technológiai változatainak előállítására. LJTÜ, 288 (1992).
28. Pátkai, Gy., Körmendy, I., Erdélyi, M.: Outline of a system for the selection of sterilization of canned foods. Part II. Heat transfer coefficient in some industrial equipments and heat conductivity in certain canned products. Acta Alimentaria, 19 (4), 305 (1990).

29. Mészáros L., Körmendy I.: Véges különbségek módszerének ellenőrzése analitikus eljárással véges hengerben, nem állandósult állapotú hővezetés esetén. LJTÜ, 308 (1992).
30. Kopelman, I. J., Pflug, I. J.: The relationship of the surface, mass average and geometric center temperatures in transient conduction heat flow. Food Technology, 22 (6), 141 (1968).
31. Körmendy I., Hatvani, I., M.-né Sényi J.: Kísérleti eredmények konzervedényekben létrejövő hőátvitelre vonatkozóan, természetes konvekció feltételezése mellett. Konzervűjság, — (4), 141 (1992).
32. Körmendy, I., Ferenczy, I.: Results of measurements of deformation versus load relations in tin cans. Acta Alimentaria, 18 (4), 333 (1989).
33. Körmendy I.: Konzervdobozok deformációja. Mérési és számítási módszerek. "Fém Csomagolószerek"-ben (szerk.: Szenes E.-né). Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 146—155 (1989).
34. Koncz L., Körmendy I.: Mérési és számítási módszerek konzervdobozok deformációjának vizsgálatára. LJTÜ, 316 (1992).



## ÉLELMISZERFEHÉRJÉK ALLERGÉN JELLEGÉNEK CSÖKKENTÉSE ENZIMES MÓDSZERREL

HAJÓS GYÖNGYI<sup>1</sup>, GELENCSÉR ÉVA<sup>1</sup>, BODNÁR JUDIT<sup>2</sup>, SISAK CSABA<sup>2</sup>, MÁTRAJ BEÁTA<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet Budapest,

<sup>2</sup>MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Veszprém)

A táplálkozástudománynak az élelmiszerfehérjék minősítéséhez a harmonikus aminosav-összetétel, a biológiai érték javaslatán túlmenően választ kell keresnie az egészségmegőrző táplálkozás kérdéseire is.

A WHO felmérése szerint az élelmiszerfehérje allergia az egész világon emelkedő tendenciát mutat. Hazai becslések szerint mind az aktív korú, mind a gyermekpopuláció erősen érintett a táplálékfehérje túlérzékenységekben, a fehérje allergiában.

Fehérje allergián (túlérzékenységen) a szervezet olyan fokozott reakciókészségét, ellenreakcióját értjük az élelmiszerfehérjékkel szemben, melyet az immunrendszer irányít (May és Bock, 1978; Brostof és Gamlin, 1990). Az allergiás betegségek kezelésében legfontosabb az allergiát okozó anyagok kivonása az étrendből. Nem kis feladatot jelent megfelelő összetételű, kalóriatartalmú táplálék biztosítása az elvontak helyettesítésére. Az egészségmegőrzés hosszú távra szóló társadalmi programjához az élelmiszeripar egy korszerűbb, egészségesebb táplálkozási struktúra kialakításával járulhat hozzá. Ennek a programnak alapvető feladata az élelmiszer-túlérzékenységet nem okozó fehérjék, fehérje-komponensek biztosítása az élelmiszeranyagokban. Kutatócsoportunk ennek megfelelően allergiát nem okozó fehérjék előállítását és ezen új fehérjékből — allergénmentességük többirányú igazolása után — egy új tápszer-, illetve élelmiszer-család kialakítását tűzte ki célul.

Az irodalomból eddig ismert eljárások az élelmiszerfehérjék allergén jellegének csökkentésére: a hőkezelés, a legallergénebb fehérjék szelektív eltávolítása a fehérjekeverékből, az enzimes hidrolízis és e módszerek együttes alkalmazása (Ratner és munkatársai, 1985; Heppel és munkatársai, 1983; Balda, 1984; Kaneko, 1985; Asselin és munkatársai, 1988). Jelenleg a kereskedelmi forgalomban kapható hypoallergén vagy hypoantigén

elnevezésű termékek ennek megfelelően általában kis tagszámú peptidek, illetve aminosavak keverékét jelentik.

Laboratóriumunkban a hidrolízisfok jelentős növelése helyett egy új típusú enzimikus reakciót fejlesztettünk ki allergiát nem okozó fehérje alapú termékek előállítására, az ún. enzimikus peptidmódosítás (EPM) egy speciális esetét.

Az enzimikus peptidmódosítás (EPM) egy olyan, enzimkatalízist igénylő eljárás, melynek során transzpeptidáció játszódik le, és a reakció folyamán egyes kívánt aminosavak beépíthetők kovalens kötéssel a fehérjeláncokba. Az allergenitás megváltoztatása céljából felhasználtuk az EPM reakciónak mindkét irányú szerkezetmódosító hatását. Az enzimikus peptidmódosítás speciális reakciókörülményeinek kidolgozásával a következő eredményeket értük el:

1. A fehérjék immunogén tulajdonságait enzimikus (proteinázos) hidrolízissel csökkentettük.

2. A fehérjeláncok antigenitásának csökkentése céljából a meglévő szekvenális és konformális determinánsok szerkezetét transzpeptidációval módosítottuk.

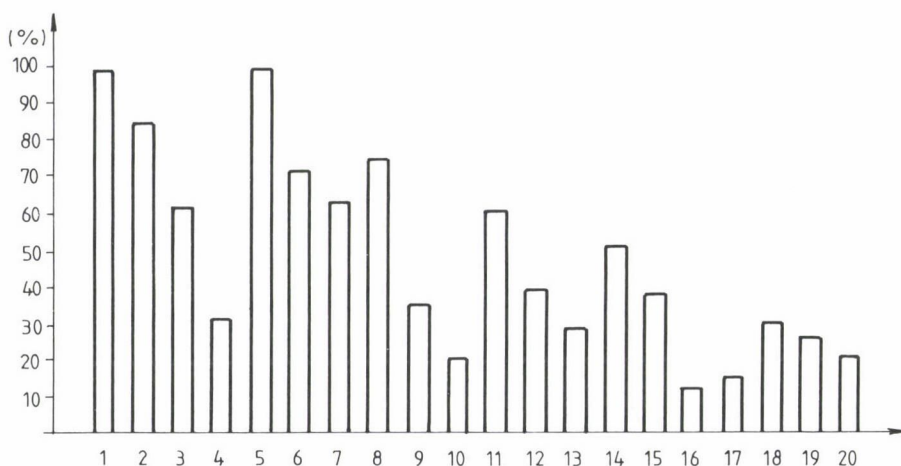
3. Esetenként a fehérjeszerkezetben kialakult determináns csoportok szerkezetét módosítottuk, és új determinánsok kialakulását gátoltuk hidrofób aminosavak kovalens beépítésével a fehérjeláncba.

A módosított fehérje termékek allergén jellegének csökkentését, "in vitro" körülmények között specifikus ellenanyagot tartalmazó humán szérumok felhasználásával, kompetitív indirekt ELISA eljárással ellenőriztük.

Megvizsgáltuk a tejfehérje és fehérjekomponenseinek allergén jellegét, és összehasonlítottuk az eredményeket a kezin hidrolizátumokéval, az EPM termékekével és az EPM termékek egyes frakcióival (1. ábra).

Az eredmények azt jelzik, hogy a kazein  $\alpha$ -kimotripszines, tripszines és papainos hidrolizátumaiban a fehérje allergén jellege jelentősen csökkent, amit a nagyszámú peptidkötés elhasadása magyaráz. Az allergén jellegben a legnagyobb csökkenést az EPM termékekben, illetve azok frakcióiban mutattuk ki. Az allergén jelleg jelentős csökkenése valószínűleg két különböző tényezőnek köszönhető. Egyrészt a transzpeptidációnak, amely a peptidlánc kovalens kötéseiben idéz elő változásokat, másrészt az aminosav-beépülésnek, amely a fehérjék térszerkezetében idéz elő lényeges változásokat.

Kidolgoztuk az enzimikus technika léptéknöveléses eljárását, a technológia vázlatát a 2. ábrán mutatjuk be.



1. ábra. Fehérjék és módosított termékeik antigén jellege

- |   |  |
|---|--|
| 1. tejpor   | 12. kazein alapú, $\alpha$ -kimotripszines         |
| 2. kazein   | 13. EPM-termékek különböző mértékű Met-beépítéssel |
| 3. $\alpha$ -laktalbumin                            | 14. kazein alapú, tripszines EPM-termékek          |
| 4. $\beta$ -laktoglobulin                           | 15. különböző mértékű Met-beépítéssel              |
| 5. sajt   |  |
| 6. a kazein $\alpha$ -kimotripszines hidrolizátuma  | 16. a kazein alapú, $\alpha$ -kimotripszines       |
| 7. a kazein tripszines hidrolizátuma                | 17. EPM-termék frakciói                            |
| 8. a kazein pepszines hidrolizátuma                 | 18. a kazein alapú, pepszines                      |
| 9. kazein alapú $\alpha$ -kimotripszines EPM-termék | 19. EPM-termék frakciói                            |
| 10. kazein alapú tripszines EPM-termék              |  |
| 11. kazein alapú pepszines EPM-termék               | 20. kereskedelmi hypoallergén termék               |

1. Hidrolízis: 37 °C, pH = 7,5.

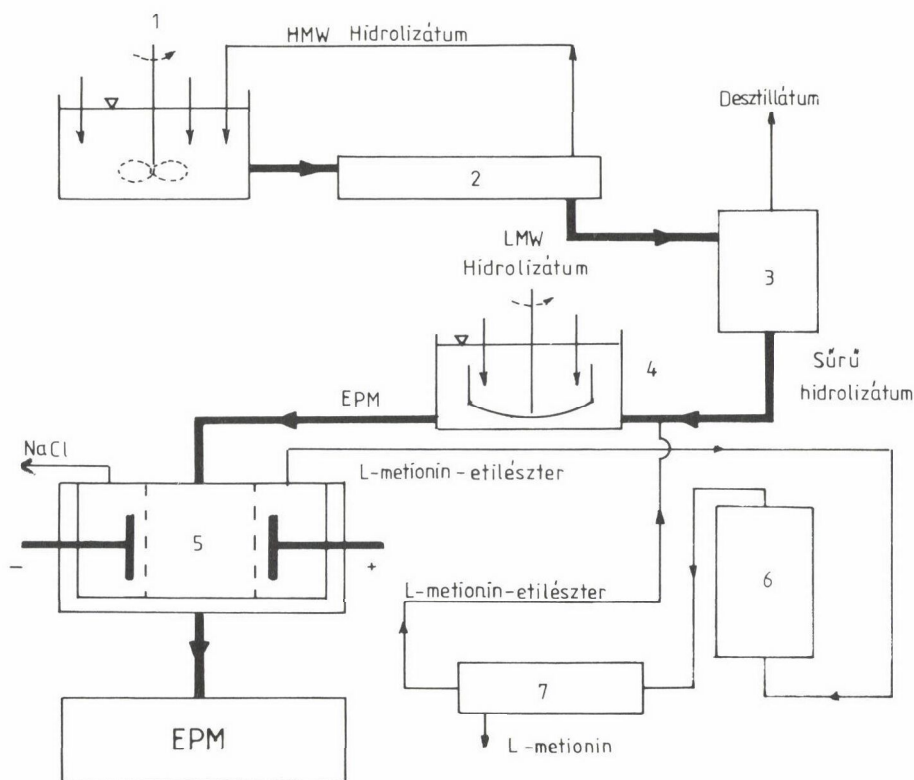
A szuszpenzió 1% kazeint tartalmaz, az alkalmazott enzimek: tripszin és kimotripszin.

Az enzim mennyisége: 20 g/kg kazein,

a reakcióidő: 2 óra

120-150/perc keverőfordulatszám mellett.

A hidrolizáló kazein oldatot a /2/ ultraszűrő modulon keresztül kerin- getjük a hidrolízis során. A megfelelő móltömegű, hidrolizált fehérjefrakció az ultraszűrőn keresztül a permeátumba kerül. A reaktorból eltávozott oldatot és fehérjét betáplálással pótoljuk. Az ultraszűrő membrán javasolt "out-off" értéke 20 000 Da. Az ultraszűrő alkalmazásával esetleg fellépő enzim-veszteséget pótolni kell. A reaktort és az ultraszűrő együttest folyamatosan üzemeltetjük, ehhez az ultraszűrő modul időnkénti tisztítása érdekében két ultraszűrő modul felváltva való alkalmazása szükséges.



2. ábra. A technológia vázlata

- |             |  |                                 |
|-------------|--|---------------------------------|
| C megoldás: | 1. Keverő reaktor                              | HMW: nagymolekulatömegű frakció |
|             | 2. Ultrafilter                                 |                                 |
|             | 3. Rotációs filmbepárló                        | LMW: kismolekulatömegű frakció  |
|             | 4. Keverő reaktor                              |                                 |
|             | 5. Elektrodializáló cella vagy zsákos dialízis |                                 |
|             | 6. Ioncserélő gyanta                           |                                 |
|             | 7. Kromatográfiás oszlop                       |                                 |

2. Az ultrafilter permeátumát a 11. reakciólépéshez töményíteni kell. A töményítés — 2 lépésben — vákuum alkalmazásával (2–3 kPa) rotációs filmbepárlóval történik. A filmbepárló falhőmérséklete nem haladhatja meg a 60 °C-ot. Kísérleteink szerint a szükséges hőmérsékletviszonyok betartásával biztosítható, hogy a hidrolizátum allergénitása gyakorlatilag nem változik a töményítéssel.

3. Az L-metionin-etilészter beépítése a fehérje hidrolizátumba: pH = 6,37 °C.

Reakcióidő: 14 óra.

A szuszpenzió töménysége: 20-30 s%.

Az enzim: tripszin +  $\alpha$ -kimotripszin, 1:1 arányban.

Az enzim mennyisége: 10 g/kg hidrolizátum.

A keverés fordulatszáma: 2-5 perc.

4. Az L-metionin-etilészter beépítése során keletkező tömény oldat tartalmazza a terméket, valamint az elreagálatlan L-metionin-etilészter, L-metionint és még NaCl-ot. Ez utóbbi három vegyületet a termék mellől el kell távolítani. Az eltávolítás történhet hüvelyes dialízissel és/vagy elektrodialízissel. A dialízis idejének rövidítése érdekében a hüvelyes dialízis helyett az elektrodialízis alkalmazását javasoljuk. Ebben az esetben a dializálendő oldatot hígítani kell annak keringetéséhez. Az elektrodialízis ideje a dializáló készülék méretezésével 1-10 órára csökkenthető. Az átáramlási sebességek híg szuszpenziónál (20%): Cl<sup>-</sup>-ionra ~20 mg/cm<sup>2</sup>h, L-metionin-etilészterre mintegy 3-4 mg/cm<sup>2</sup>h. Ezek az értékek töményítéssel fokozatosan csökkennek, ezzel a dialízis ideje fokozatosan nő.

5. A megtisztított termékoldatot rotációs filmbepárlón töményítjük, majd porlasztva szárítjuk vagy liofilizáljuk.

A méretnövelt kísérletek alapján javaslatot tettünk a gyártás előkészítését megelőző léptéknövelésre és a technológia optimalizálására.

Eredményeink azt támasztják alá, hogy a fehérjék enzimés módosítása megfelelő eljárás a fehérjék allergén jellegének csökkentésére.

Vizsgálatainkat tovább folytatjuk a fehérjék szerkezetének céltudatosan irányított módosításával, és tervezzük, hogy EPM-termékeink közül néhány alkalmazható lesz egy allergiát nem okozó fehérjetermék-sorozat első tagjaként.

\* \* \*

Összefoglalóan: az élelmiszerallergia világszerte növekvő tendenciát mutat. Az allergiás betegségek kezelésében a legfontosabb az allergiát okozó anyagok kivonása az étrendből, illetve helyettesítésük hypoallergén fehérjékkel. Az élelmiszerfehérjék allergén jellegének csökkentése céljából egy új, enzimés eljárást fejlesztettünk ki. Az enzimés peptidmódosítás speciális reakciókörülményeinek kidolgozásával a következő eredményeket értük el:

1. A fehérjék immunogén tulajdonságait proteinázos hidrolízissel csökkentettük.



2. A fehérjeláncok antigenitásának csökkentése céljából a meglévő szekvenális és konformális determinánsok szerkezetét transzpeptidációval módosítottuk.

3. Esetenként a fehérjeszerkezetben kialakult determináns csoportok szerkezetét módosítottuk, és új determinánsok kialakulását gátoltuk hidrofób aminosavak kovalens beépítésével a fehérjeláncba.

A módosított fehérje termékek allergén jellegének csökkenését, *in vitro* körülmények között specifikus ellenanyagot tartalmazó humán szérumok felhasználásával, kompetitív indirekt ELISA eljárással ellenőriztük.

Eredményeink szerint a fehérjék allergénitását immunogén és antigén jellegük irányított enzimikus módosításával lehet jelentősen csökkenteni.

#### Irodalom

1. May, C. D., Bock, S. A.: A modern clinical approach to food hypersensitivity. *Allergy*, 33—166 (1978).
2. Brostoff, J., Gamlin, L.: Food allergy and intolerance. Bloomsbury Publishing Limited, London, 1989.
3. Ratner, B., Duoretzky, M., Oguri, S., Ascheim, L.: Studies on the allergenicity of milk and protein fractions from milk as tested in quinea pigs by sensitization and challenge by the oral route. *Pediatrics*, 22, 653 (1958).
4. Heppel, L. M. J., Ford, J. E., Kilshaw: Effects of heat treatment of milk on its allergenicity and nutritional quality. Abstracts of communications, 1983.
5. Balda, B. A.: Milk allergies. *Aust. J. Dairy Technol.*, Sept. 20, 1984.
6. Kaneko, T., Wu, B. T., Nakai, S.: Selective determination of bovine immunoglobulins and  $\alpha$ -lactalbumin. *J. Food Sci.*, 50 (6), 1531 (1985).
7. Asselin, J., Amiot, J., Gauthier, S. F., Mourad, W., Herbert, J.: Immunogenicity and Allergenicity of Whey Protein Hydrolysates. *J. Food Sci.* 53 (4), 1208—1211 (1988).

## TÉRHÁLÓS POLIMEREK KUTATÁSA A MŰANYAGIPARI KUTATÓ INTÉZETBEN

ANTAL ISTVÁN

(Műanyagipari Kutató Intézet\*)

### Bevezetés

Az Intézet történetében a kis volumenű (10 ezer t/év alatti) műanyag-gyártás területe volt az, ahol egészen a termelőüzem létrehozásáig terjedő kutató-fejlesztő munka eredményesnek bizonyult.

Ilyen volt például az 1968-ban a Nitrokémiánál megvalósított telítetlen poliésztergyanta-gyártás. Szinte ezzel egy időben, 1970-ben indítottuk a TVK Lakk- és Festékgyárában az első epoxi alapgyanta üzemét. Az epoxi kompaundok (módosított epoxigyanták), továbbá az ezekhez szükséges epoxi aktív-hígítók és térhálósítók gyártására az Intézet kísérleti üzemében került sor. Poliészter- és epoxigyanta kutatással, valamint termékfejlesztéssel azóta is foglalkozunk, az elmúlt két évben elsősorban az OMFB-támogatással. Ez a munka magában foglalja új típusok előállítását is, így többek között a vinil-észtergyanták gyártástechnológiájának kidolgozását.

A kaprolaktám ionos polimerizációját -- a poliamid-6 tömbpolimer félkész- és késztermék-gyártását -- ugyancsak saját kísérleti üzemünkben valósítottuk meg. A gyártást másfél éve más telephelyen az Intézetből kivált Teraglobusz Kft. folytatja. A Magyar Viscosagyár fejlesztőivel együtt dolgoztunk ki négy ütésálló poliamid-6 fröccstípust, valamint csökkentett éghetőségű típusokat.

A BVK-val az MDI(4,4'-metilén-difenil-diizocianát) üzem beruházásával összefüggésben, egy többéves keretszerződés formájában foglalkoztunk a poliuretánok kémiai és technológiai fejlesztésével. Elért eredményeink közül

---

\*A MŰKI-ben végzett K+F tevékenységet 1993. május 15. óta a Műanyag Kutató és Fejlesztő Kft. folytatja, amelyet az ÁV Rt., a PANNONPLAST Műanyagipari Rt.-vel társulva alapított.

azonban csak egy saját kezdeményezés valósult meg: a vinil-poliuretán-gyártás és ennek alkalmazástechnikája.

Ugyancsak a kis volumen jellemezte a VSzM-nél bevezetett zsugorcsőgyártást, sugárzással térhálósított polietilén alapon. Hasonlóan kis anyagfelhasználást igényelt a FALCO Fakombinátnál elektrongyorsítóval működő felületbevonó rendszer. Gyártás jelenleg egyik helyen sem folyik, de felmerült a közös szabadalmak értékesítése, és a technológiák felélesztése új vállalkozások formájában.

A fent említett, az Intézet által kidolgozott technológiák és az ezekhez kapcsolódó kutatások mindegyike (kivéve a poliamid-6 polimereket) a térhálós polimer tématerülethez kapcsolódik.

### Lineáris polimerek keresztkötése

#### Hőre zsugorodó polietilén csövek előállítás

Nagy energiájú sugárzás hatására (vagy kémiai módszerekkel) a polietilén -- de ugyanígy a polipropilén és polivinilklorid is -- térhálósítható. A lineáris polimerláncok között keresztkötések jönnek létre, és a térhálósítás során a fizikai tulajdonságok megváltoznak: nő a szakítószilárdság, keménység és hőállóság, de csökken például az oldhatóság.

A polietilén és kopolimerjeinek elektronsugaras térhálósítása lehetővé teszi hőre zsugorodó csövek előállítását elektromos szigetelések céljára.

Ha a térhálós polietilént a kristályos részek olvadáspontja fölé melegítjük, a kristályos szerkezet megszűnésével, egy gumirugalmas, amorf szerkezetű anyagot kapunk. Erő hatására ez az anyag -- az elastomerekhez hasonlóan -- deformálható és az erőhatást megszüntetve a molekulák visszatérnek az eredeti, kisebb szabadenergiájú állapotukba. Ha azonban a polimert az elasztikusan deformált állapotban lehűtjük, az anyag kristályosodik és a deformált állapot rögzítődik. Ez az a forma, amelyben a felhasználó a hőre zsugorodó csöveket megkapja. A kristályos olvadáspont tartomány fölé melegítve a cső átmérője visszatér az eredeti, térhálós szerkezethez tartozó geometriához.

A folyamatos gyártás úgy történik, hogy a csövet átvezetik egy karmantyún, amelyben előbb az olvadáspont fölé melegítik, majd lehűtik. A technológia közismert problémája, hogy a polietilén cső a karmantyúban megszorul, és ezért elhúzáskor megnyúlik. Intézetünk munkatársai vizsgálták a hőmérséklet hatását a térhálós polietilén viselkedésére. Megállapították, hogy az olvadáspont környékén a rugalmassági modulusnak minimuma van, és ez okozza a

karmantyúban tapasztalható megszorulást. Olyan csőtágító szerszámot fejlesztettek ki a VSzM munkatársaival együtt, amely lehetővé teszi a folyamatos, nagy sebességű gyártást.

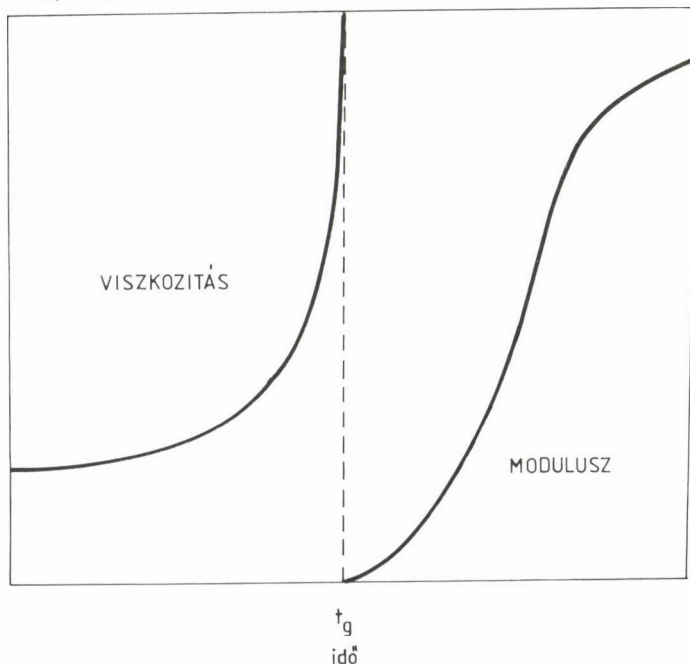
### Oligomer-monomer rendszerek polireakciója

Ezen gyanták előállítására az a jellemző, hogy a térhálós makromolekula kialakítása kétlépcsős folyamat. Az elsőben egy előpolimert (oligomert) állítanak elő, és ezt követi a térhálósítási reakció. A második lépcsőben alakul ki a végső forma, vagyis a polimerizáció és az alakadás egyidejűleg történik. A komponensek és a reakciókörülmények megválasztásakor figyelemmel kell lenni mind a feldolgozási, mind a késztermék tulajdonságokra.

A térhálósítás során fontos jellemző a gélesedési idő ( $t_g$ ) és az ehhez tartozó reakciómérték ( $\alpha_g$ ). Az 1. ábrán látható, hogy a gélesedési pontig a viszkozitás, utána pedig a modulus változásával jellemezhető a térhálósodási folyamat.

A gélesedési ponthoz tartozó reakciómértéket a reagáló rendszer átlag-funkcionalitása ( $\bar{f}$ ) határozza meg:

$$\alpha_g = 1/(\bar{f} - 1)^{1/2}.$$



1. ábra. Oligomer-monomer rendszerek térhálósodása során bekövetkező változások

$$\Gamma_g(\alpha)^{-1} = (1 - \alpha)\Gamma_{g_0}^{-1} + \alpha\Gamma_{g_\infty} + \alpha(1 - \alpha)C,$$
$$T_{q_0} = \text{a kiinduló rendszer } T_q\text{-je,}$$
$$T_{g\infty}^{90} = \text{a teljesen térhálós rendszer } T_g\text{-je,}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 (n+1) \text{ HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH} + (n+2) \text{ Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{O} \\
 \qquad \qquad \qquad \diagup \quad \diagdown \\
 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \left[ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{OH}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 (n+2) \text{ HCl} + \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3
 \end{array}$$

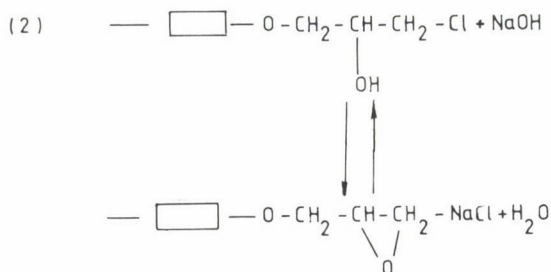
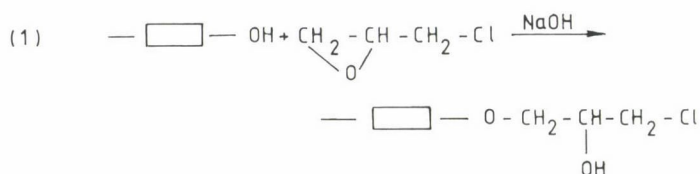
130

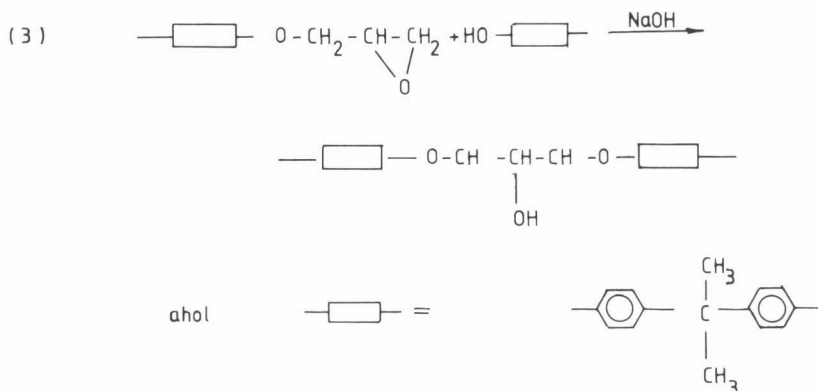


mellett állítják elő. Ez főleg monomert (Biszfénol-A diglicil-étert = BADGE) és kis mennyiségben dimert és trimert is tartalmaz.

A sztöchiometria szerinti két mól EKH és 1 mól Biszfénol-A reakciója során "félkemény" alapgyantát kapunk ( $M_n \approx 530$ ). Az EKH mennyiségének további csökkentésével a képződő alapgyanta számátlag molekulatömege nő, ennek megfelelően lágyuláspontja is, amíg az epoxi-funkcionalitás 2 körüli értéken marad. Ugyanakkor növekszik a láncközi szekunder hidroxicsoporthok száma (pl.  $M_n = 6700$ -nál a lánconkénti hidroxilcsoporthok száma kb. 27). Ezek a szilárd típusú epoxi alapgyanták elsősorban a lakkiparban nyernek felhasználást. Ezeknél nemcsak a láncvégi epoxicsoporthok, hanem a láncközi hidroxilcsoporthok reakcióját is felhasználják a térhálós szerkezet kialakításakor (pl. izocianátokkal).

Az epoxi alapgyantát eredményező Biszfénol-A és EKH reakcióját általában lúgos (NaOH) közegben játszátják le. Ilyenkor az EKH kétfunkciós, mivel a képződő klórhidrinéter dehidrohalogéneződik, és az így keletkező új epoxi-csoport szintén reagálhat a jelen levő fenolos hidroxilcsoporthokkal:

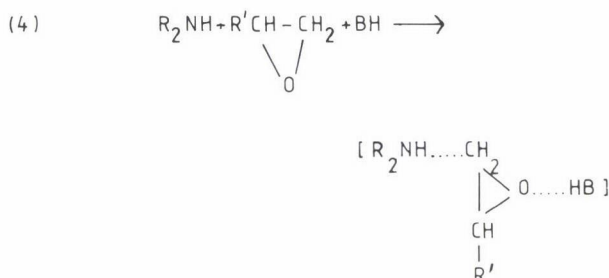


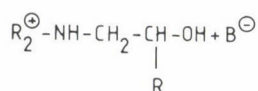


A fenti reakciók közül a legnagyobb sebességű a dehidrohalogéneződés (2). A bruttó sebességet meghatározó leglassúbb részreakció pedig a "lánc-növelő" reakció (3).

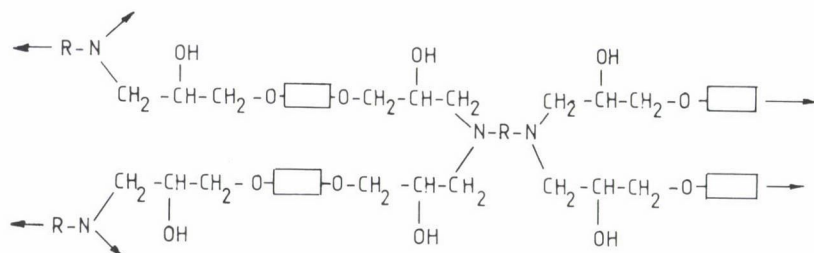
Az epoxigyanta-képződés előbb bemutatott, ún. direkt reakciója mellett epoxi lakkgyanták előállítására használják az ömlesztéses eljárást is. Ennek során folyékony (vagy félkemény) alapgyantát Biszfenol-A-val reagáltatnak, megfelelően szelektív katalizátorok alkalmazásával. Ez a reakció megfelel a fent bemutatott (3) reakciólépésnek. A szelektivitás azt jelenti, hogy a mellékreakció, az epoxicsoportok és a szekunder hidroxilcsoportok között, elhanyagolható.

Az epoxi-kompaundok általában epoxi alapgyantákat és aktív hígítókat (kis viszkozitású monp- vagy többfunkciós epoxivegyületek), valamint töltő- és adalékanyagokat tartalmaznak. A szobahőmérsékleten térhálósodó típusok a leggyakrabban használtak (pl. építőipar). Ezeknél a térhálósítószer általában alifás vagy cikloalifás amin. A térhálósítási reakció (4) és a kialakuló térhálós szerkezet (5) ebben az esetben:





(5)



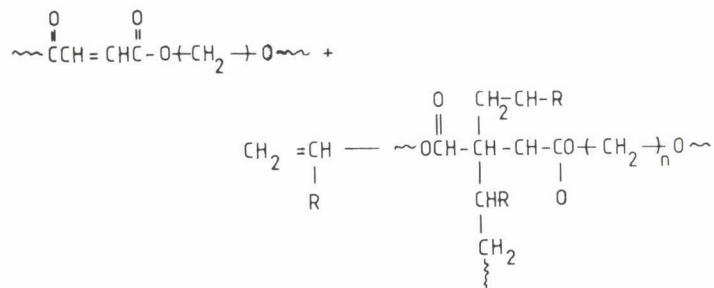
A térhálós szerkezet csomópontjai a tercier amincsoportok. A szekunder hidroxilcsoportoknak az autokatalitikus gyorsító hatás mellett a kiváló adhéziós tulajdonságok biztosításában (ragasztók, mátrixanyagok) van szerepük.

Az epoxigyanták kémiája és technológiája területén végzett kutatómunkánk kiterjedt a gyanta szintézisére: folyékony és különböző lakkgyanta típusok. Ezek üzemi előállítását Intézetünk szabadalmi alapján nemcsak a TVK-nál, hanem más hazai cégeknél is bevezették. A szintézis módok tanulmányozása során vizsgáltuk a reakciókinetikát, a végcsoportok kialakulását és a molekulatömeg-eloszlást. Kutatásaink kiterjedtek a térhálósodási reakciókra: alifás aminokkal, ciklikus anhidridekkel és katalizátorokkal. Követtük a  $T_g$  (és a mechanikai tulajdonságok) alakulását a diffúzió-kontrollált tartományban, továbbá meghatároztuk a kémiai reakcióval párhuzamosan lejátszódó ún. fizikai öregedés hatását is.

Az általunk kifejlesztett epoxi kompaundok és térhálósítók elsősorban az építőiparban, valamint az elektromos és az elektronikai iparban nyertek alkalmazást. Fontos felhasználási terület a ragasztástechnika és a szálerősített rendszerekben mátrixanyagokként történő alkalmazás.

### Telítetlen poliészterek, vinilészterek és vinil-poliuretánok

A telítetlen poliészter alapgyanta oligomer láncai dikarbonsavak és glikolok polikondenzációs reakciójával képződnek. Az oligomer láncok telítetlen kötése csaknem kizárólag a molekulát felépítő dikarbonsavtól (maleinsav, fumársav) származnak. A kereskedelmi poliészter típusok ezen oligomereknek reaktív monomerben (általában sztirol) készült oldatai. Ezek gyökképző vegyületek (szerves peroxidok) hatására szobahőmérsékleten gyökös kopolimerizáció útján térhálósíthatók:



Az ilyen módon megszilárdult gyanták különböző típusai számos, rendkívül kedvező és műszaki szempontból jól hasznosítható tulajdonsággal rendelkeznek, különösen szálas erősítő anyagokkal (pl. üveg, szén és aramid stb.) társítva.

A térhálós szilárd termék tulajdonságait a telítetlen poliésztergyanta molekuláinak kémiai szerkezete döntő mértékben meghatározza. Az ezen összefüggések tanulmányozására irányuló kutatások eredményeként ma már a telítetlen poliészterek számos típusát gyártják és forgalmazzák hazánkban.

A jelenleg ismert gyártmányválaszték kialakítását szisztematikus, a telítetlen poliésztergyanták szintézisének technológiáját érintő fejlesztő munka előzte meg. A telítetlen poliésztergyanták műszaki tulajdonságaira vonatkozó fejlesztés főbb területei az alábbiak:

a) A térhálós termék ridegségét csökkentő, fokozott mechanikai ellenállóképességű termék kialakítása. Ez hosszabb szénláncú, alifás dikarbonsavak, illetve glikolok beépítésével lehetséges.

b) A korrózióállóság növelésére szolgáló komponensek (izoftálsav, neopentilglikol stb.) alkalmazása.

c) A termék lángállóságát módosító komponens (klórtartalmú karbonsavak, pl. HET-sav monomer) beépítése.

d) A gyanta reológiai tulajdonságainak módosítása tereftálsav monomer alkalmazásával.

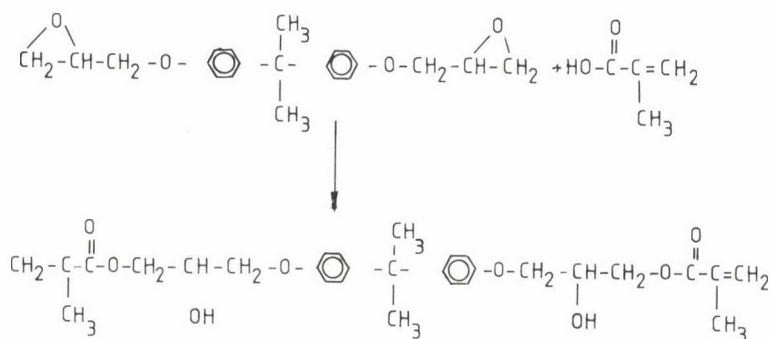
e) Pre-mix, illetve pre-preg előállítására alkalmas, szabályozott reológiai tulajdonságú telítetlen poliésztergyanta szintézise.

Kutatásokat végeztünk a poliésztergyanta-gyártás intenzifikálására is. A hagyományos eljárás szerint végzett polikondenzációs reakció kémiai egyensúlyra vezető folyamat. A reakció során keletkező víz folyamatos eltávolításáról gondoskodni kell. A polikondenzáció proton-katalizált folyamat. Alapesetben a szintézisben használt dikarbonsav disszociációjából származó

proton révén a reakció autokatalitikus. A reakciósebességet nagymértékben a dikarbonsav disszociációs állandója határozza meg.

A poliészterezési reakciót számos fémion jelenléte is jelentősen katalizálja. Kiterjedt reakciókinetikai vizsgálatokat végeztünk Co, Zn, Cu(I), Sn és más fémkomplexek, illetve sók katalitikus hatásának tanulmányozására. Ennek eredményeként az ipari méretekben is megvalósított gyantaszintézis során a hagyományos eljáráshoz képest 40-50%-os ciklusidő-megtakarítást lehet elérni. Ez a meglevő gyártási kapacitás növelését, valamint a fajlagos gyártási költségek gyarapódásának csökkenését eredményezte.

A vinilészter gyántákat ugyanazon a területen használják, mint a telítetlen poliésztereket. Előállításuk úgy történik, hogy epoxigyanta-oligomereket reagáltatnak metakrilsavval:



Így olyan előpolimert kapnak, amely a telítetlenséget a láncvégeken tartalmazza. Az oligomereket ebben az esetben is sztirol monomerben oldják. Térhálósításuk megegyezik a telítetlen poliésztereknél alkalmazott eljárással. Kompozitokban alkalmazva a vinilészterek bizonyos tulajdonságokban (mechanikai és kémiai ellenállóképesség) túlszárnyalják a telítetlen poliészter mátrix anyagokat. Ez egyértelműen az epoxigyanta váznak köszönhető, és a metakrilát metilcsoportja által az észterkötés hidrolízissel szembeni ellenállása is javul. Ugyanakkor a térhálós szerkezet eleve kevesebb észterkötést tartalmaz, összehasonlítva a telítetlen poliészterből felépült térhálóval.

A vinilészterek "hibrid" jelleggel bírnak, hiszen az epoxiváz egységekből a poliészter technológia szerinti módszerrel építhető fel a térhálós



szerkezet. Hasonló hibridgyantát képezhetünk poliuretán és poliészter kombinációjával, ezeket vinil-poliuretánoknak hívjuk.

A vinil-poliuretánok esetében egy olyan oligoészter poliolt állítunk elő, amely telítetlen dikarbonsavat is tartalmaz. Ilyen módon az oligoészter hidroxil végcsoportjai poliizocianáttal képesek reagálni, a telítetlenség pedig a poliésztereknél szokásos módon gyökös kopolimerizációra ad lehetőséget. A hidroxil végcsoportokkal rendelkező telítetlen oligoésztert ebben az esetben is sztirolban oldjuk. A térhálósítás során az izocianáttal lejátszódó poliaddíciós reakció és a gyökös kopolimerizáció révén a feldolgozási és a késztermék-tulajdonságok igen széles határok között változtathatók. Ezeket az anyagokat előnyösen használhatjuk reaktív fröccsöntési technológiákban (RIM = Reactive Injection Molding).

#### Sugárzás hatására térhálósodó bevonatok

Az ilyen bevonatok egyik előnye, hogy igen termelékeny gyártósorok kialakítását teszik lehetővé. Elektronsugárzás esetében a térhálósodás egy másodperc alatt lejátszódik. A másik előny az, hogy a kötőanyag oldószermentes: epoxiakrilát oligomer és akrilát monomer rendszer. Az epoxiakrilátok azonos kémiai felépítésűek, mint a vinilészterek. Előállításuk alifás vagy aromás diglicidiléter oligomerek és akrilsav reakciójával történik. A két- vagy többfunkciós akrilát monomerek szerepe az, hogy aktív hígítóként lehetővé teszi a bevonórendszer megfelelő pigmentálását. Ilyen bevonatok ipari alkalmazását a FALCO Fakombinátban vezettük be cementkötésű forgácslapok felületbevonására.

Ultraibolya sugárzás (UV) hatására akrilátok és telítetlen poliészter kötőanyagú bevonatok térhálósíthatók, mégpedig gyökös polimerizációs reakcióban. A térhálósítás ideje tíz-harminc másodperc, a sugárzás kisebb energiája miatt ezek a bevonatok általában színtelenek (nem pigmentáltak). Epoxigyanta alapú rendszerek esetében fotoiniciátorok alkalmazása szükséges, és kationos mechanizmusú láncreakció szerint alakul ki a térhálós szerkezet. OTKA-pályázat keretében vizsgálatokat folytattunk fenti reakciók polimerizációs kinetikájának meghatározására. Vizsgáljuk továbbá az alkalmazott polimerizációs technikák paraméterei és a képződő térhálós szerkezetek közötti összefüggést.

\* \* \*

Összefoglalásul: térhálós polimerek két egymástól eltérő módon képződhetnek: 1. lineáris polimerláncok keresztkötésével és 2. többfunkciós oligo-

mer-monomer rendszerek polireakciójával. Az elmúlt évtizedekben Intézetünk mindkét területen széles körű kutatási tevékenységet folytatott, és ezek alapján hazai termelőüzemek létesültek:

-- A térhálós polietilén viselkedésének a hőmérséklet függvényében történő tanulmányozása vezetett a hőre zsugorodó csövek folyamatos, nagy sebességű előállításához.

-- Az Intézetünkben folyó, az epoxigyanták kémiáját és technológiáját érintő kutatások eredményeként létesült hazánk egyik legnagyobb epoxi alapgyanta gyártókapacitása.

-- Megvalósítottuk a térhálósítók, aktív hígítók és módosított gyanta-rendszerek gyártását.

-- Hasonló, az alapkutatástól a termékfejlesztésig terjedő tevékenység folyt Intézetünkben a telítetlen poliésztergyanták szintézise és alkalmazása területén is. A telítetlen poliészter termékcsalád fejlesztésén jelenleg is dolgozunk.

-- Ugyancsak foglalkozunk vinilészter gyanták különböző típusainak szintézisével. Ezek az epoxi- és poliésztergyanták előnyös tulajdonságait egyesítik magukban. Ismertetjük a poliészter-poliuretán hibridgyantákat is, ebben az esetben a kialakuló poliészter térháló poliuretán szegmensekből épül fel.

-- Epoxi-akrilát oligomerekből és többfunkciós akrilát monomerekből álló rendszereket oldószermentes, sugárzással térhálósítható bevonatokként alkalmaztuk. Az ipari megvalósításon túlmenően ezen a területen alapkutatást is folytattunk.

## SZILIKONKUTATÁSUNK MEGVALÓSULT EREDMÉNYEI

NAGY JÓZSEF

(Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémia Tanszék,  
H-1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.)

Az ismert természetes és mesterséges szintetikus szerves polimerek mellett egyre bővülő termékcsalád, a szervetlen polimerek szerepe a műszaki élet területén egyre jelentősebbé válik.

A polifoszfazén, szilícium-karbid, szilícium-nitrid stb. kerámiák mellett, ma a legnagyobb mennyiségben a szerves-szilícium-polimereket (szilikonokat) állítják elő.

F. S. Kipping, a nottinghami egyetem tanára 1899–1944 közt tanulmányozta a szilícium és szén viselkedése közötti hasonlóságokat és különbségeket. 1937-ben tartott előadásában a szilícium-kémiával kapcsolatban arra a következtetésre jutott, hogy a "kémiának ezen a területén vajmi kevés a eredmény közvetlen és jelentős eredményre".

Borúlátó véleménye indokolatlan volt. Az USA-ban a harmincas évek derekán a Corning Glass Work üvegipari vegyésze, J. F. Hyde, a Szovjetunióban 1938-tól kezdődően K. A. Andrianov és Németországban a második világháború alatt Richard Müller foglalkozott szerves-szilícium monomerek és polimerek előállításával.

A háború utáni években szilikon-polimerek kutatásában számos ország kutatói vettek részt, és ezzel intenzíven megindult a szilikonipar fejlődése.

A BME Szervetlen Kémiai Tanszéken 1949-ben kezdtük el (Prof. dr. Proszt János, Lipovetz Iván, Nagy József) a szilikonkutatást, amelynek eredményei alapján épült fel a Nitrokémiai Ipartelepen az első magyar szilikonokat előállító üzem.

Bár ez az üzem a nagy vegyipari koncepciónak áldozatul esett, és az 1960-as évek derekán megszüntette tevékenységét, a szilikonok előállítása tovább folytatódott Magyarországon a Finomvegyszer Szövetkezet keretében, majd más ipari szövetkezetek is kisebb volumenű gyártást kezdeményeztek.

A Tanszék kb. 25 éve együttműködik az említett Finomvegyszer Szövetkezettel és ennek mai utódjával, a SZILOR Kft.-vel. Így a Tanszék a magyar szilikonipar bázisintézete.

1987-ben már 1500 tonna szilikonot használt fel a hazai ipar, ami az 1980-as felhasználáshoz viszonyítva 214%-os növekedést jelentett.

A világon a szilikontermelés növekedési rátája nagyobb, mint a többi műanyagé. A termelés 1981-es 300 kT-ról 1988-ra 800 kT-ra növekedett, vagyis a növekedés 267%-os volt, 3,5 milliárdos USD értékkel.

### Szilán monomerek és polimerek

Számos ipari előállítást dolgoztak ki a szilán monomerek előállítására.

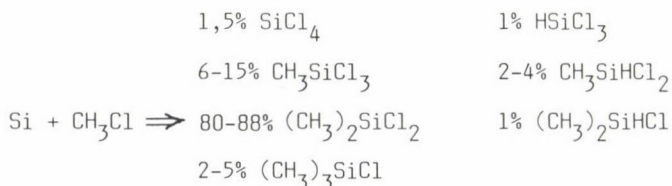
Az első ipari módszer az éteres Grignard-módszer volt. Főleg metil-klórszilánokat állítottak elő szilícium-tetrakloridból és metil-magnézium-kloridból kiindulva. Ezt a tűzveszélyes és gazdaságtalan módszert csakhamar felváltották jobb eljárások. Ilyen volt az általunk kidolgozott és iparilag is megvalósított oldószermentes katalitikus Grignard-módszer, amelynek kiindulási alapanyaga tetraetoxi-szilán volt:



Ezen az úton metil-, etil-, fenil-, metil-fenil-etoxi-szilánokat állítottak elő több száz tonnás mennyiségben a Nitrokémiai Ipartelepeken.

Emellett direkt módszerrel és Lengyel–Székely-, ún. alorg-szintézissel is folyt kísérleti gyártás. Ez utóbbi kedvezőtlen paraméterei miatt azonban nem vált be az iparban.

Ma a világon a direkt Rochow–Müller-szintézis az uralkodó módszer. Fluidkemencébe nagy tisztaságú szilíciumport fúvatnak metilkloriddal és vívógázzal, katalizátor, promotor jelenlétében, 300 °C hőmérsékleten. Melléktermék nélkül metil-klórszilánok keletkeznek, a fő termék a kívánatos di-metil-diklórszilán, amely 80-88%-os mennyiségben képződik.



A klórszilánokat nagy kapacitású 3 tagból álló sorba kötött kolonna-rendszeren választják szét, és a dimetil-diklórszilánt 99,9999%-os tisztaságban kapják meg.

#### 1. táblázat

1991-ben metil-klór-szilán monomerek termékmegoszlása  
cégek szerint

Dow Corning	USA	280 000	t/év
General Electric	USA	190 000	t/év
Wacker-Chemie GmbH	Németország	90 000	t/év
Rhone Poulenc	Franciaország	90 000	t/év
Shin Eiso	Japán	80 000	t/év
Bayer AG	Németország	70 000	t/év
	Oroszország + Ukrajna	30 000	t/év
Nünchritz	Németország	13 000	t/év
	Kína	7 000	t/év
összesen:		810 000	t/év

A világon az 1. táblázat szerinti megosztásban 810 000 tonna/év klór-szilánt állítottak elő 1991-ben. Ezekből a klórszilánokból a 2. táblázat szerint európai adatok alapján főleg elastomereket és szilikonolajokat készítenek.

#### 2. táblázat

Szilikon terméktípusok közötti megoszlás  
Európában 1991-ben

Elastomerek	89 000 t
Olajtermékek	65 000 t
Metil-gyanta	12 000 t
Metil-fenil-gyanta	8 000 t
Egyebek	28 000 t

Jelenleg hazánkban polimer-szintézisen alapuló szilikontermelést csak a SZILOR Kft. folytat, általunk kidolgozott és szabadalmazott eljárás alapján. A Material Szövetkezet, ill. más kisebb cégek részben készen vett polimerekből, ill. szilikon alaptermékekből különböző szilikontermékeket állítanak elő.

A hazai előállításokon kívül kész szilikontermékeket szállítanak be hazánkba a Wacker GmbH, Bayer, Goldschmiedt, Hüls, Rhon-Poulenc, Dow Corning cégek. Ezek közül a legnagyobb szállító cég felénk a Wacker cég. Az intermediereket is tőlük vesszük, és a cég és a Tanszék között már 15 éves szerződéses kapcsolat áll fenn.

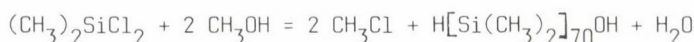


A SZILOR Kft. a Tanszéken kidolgozott módszerek alapján a következő termékeket állítja elő:

Szilikon olajok	metil-szilikon-olajok metil-fenil-szilikon-olajok
Szilikon zsírok	metil-szilikon-zsírok metil-fenil-szilikon-zsírok
Szilikon formaleválasztó készítmények	vizes-emulzió (építőipar, gumiipar számára) szén-dioxid hajtógázos spray
Szilikon habzásgátlók	
Hidegen vulkanizálódó elasztomerek	
1-komponensű	a) ecetsavas b) neutrális térhálósítóval kisserelt készítmények
2-komponensű	a) formalevonati termékek b) fogászati háromfázisú termékek
Melegen vulkanizálódó elasztomerek:	
Speciális termékek	sütőipari tálca bevonati termékek, kerámiákat hidrofobizáló termék vízszivárgás megakadályozására, csigatisztító anyag stb.

Főleg olajok és elasztomerek széles palettáját állítják elő, a Wacker cégtől vásárolt intermedierekből, saját eljárással előállított polimerekből.

A nagy tisztaságú dimetil-diklórszilánt metanolízisnek vetik alá, és így 70 tagszámú oligomert kapnak.



melléktermékként metil-klorid keletkezik, amelyet újból a direkt szintézishez használnak fel.

Ebből polikondenzációval acil-perklorát katalizátor jelenlétében reaktív OH végű reaktív polimereket készít a SZILOR Kft. A 1000, 5000, 10 000, 20 000 mPs viszkozitású polimerekből főleg 2-komponensű RTV(hidegen vulkanizálódó) elasztomer folyékony paszták, az 50 000, 70 000 mPs viszkozitásúakból pedig 1-komponensű RTV tömítési és ragasztási célokat szolgáló elasztomerek készülnek.

A vázlatos ismertetésből kitűnik, hogy ezen termékek kidolgozásához polimerkéimiai, polimerfizikai, kolloidkéimiai, analitikai, alap- és műszaki kutatás volt szükséges.

Jelenleg a SZILOR Kft. kb. 800 tonna/év mennyiségben szilikon termékeket állít elő, és azokat a termékeket, amelyek gyártására nem rendezkedett be, behozza mint bizományos a Wacker cégtől.

Így szilikoniparunk független a nyugati cégektől, de nagymértékben kooperálunk velük, és így elértük, hogy nyugati minőségű, de a nyugati árszintnél jóval olcsóbb termékeket tudunk a piacra bocsátani.

Az is nagy eredmény volt, hogy a mi eljárásunk alapján építettünk fel Tajvanban egy a mienkhez hasonló méretű szilikonüzemet.

### **Alkalmazástechnikai kutatásaink alapján megvalósult eredményeink**

A szilikoncsalád rendkívül széles körű ipari területen alkalmazható termékek sokaságát jelenti. Ezek a termékek lehetnek elasztomerek, zsírok, lakkok, gyanták, felületaktív anyagok.

Ezért szerteágazó alkalmazástechnikai kutatás nélkül a szilikontermékek önmagukban nem használhatók.

Részletezés nélkül néhány alkalmazástechnikai eredményünkre is kitérek.

A villamosipari erős- és gyengeáramú felhasználás területén számos szilikonterméket dolgoztunk ki. Ezek közül talán az egyik legjelentősebb a VKI-ban dolgozó Szaplancay Pál által kidolgozott szilikon tányérszigetelő, mely közös kutatásunk eredménye volt. Sikerült kb. 5 méteres hosszban egy lépéses technológiával szilikon tányérszigetelőket előállítani. Ezt az eljárást a japánok vették meg. Ezeknek a tányérszigetelőknek a hagyományos porcelán-, ill. műanyagszigetelőkkel szemben igen jó a viharállóságuk, ívállóságuk.

Ez utóbbi azt jelenti, hogy ha átível az áram, nem keletkezik vezető ívcsatorna, mint a porcelán-, ill. műanyagszigetelőknél, mert nem vezető szilícium-dioxid válik ki, és nem szén, mint az említett hagyományos szigetelőknél. További előny, hogy az önsúlyuk is kisebb, mint a porcelánszigetelőké.

Ugyancsak széles körű felhasználási terület az építőipar, ahol elsősorban az egykomponensű tömítő elasztomereket használják.

A gép-, ill. műszeripar számára is számos terméket és alkalmazási technológiát dolgoztunk ki. Igen fontos volt a sütőipari tálcák szilikonnal történő bevonása, a tésztaárak odaégésének megakadályozása céljából. Így nem kell étolajjal vagy lisztezéssel a tapadást gátolni, aminek égési maradékát nehéz eltávolítani. A réteg könnyen felújítható kb. 2500 sütés után, nem úgy, mint a teflonbevonatoknál.

Kidolgoztuk a festőművészek számára az új, képzőművészeti szilikonfesték termékcsaládot, amellyel mindenféle festési technika kivitelezhető, azzal az előnnyel, hogy ezek a képek több száz év után sem szorulnak restaurálásra.

Még sorolhatnám ezeket az érdekes lehetőségeket, amelyeket más szakemberekkel együtt dolgoztunk ki, de erre most itt nincs lehetőség.

### **A szilikonok alkalmazása a gyógyászati gyakorlatban**

A gyógyszertechnológiai kutatások eredményeképpen a hetvenes évek közepén új gyógyászati forma jelent meg a gyógyításban, a transzdermális terápiás rendszer, a TTS. Ez a gyógyászatban a hatóanyagot a bőrön keresztül juttatja be az emberi szervezetbe, így egyenletes vérszintet tud biztosítani, s emellett — mivel a hatóanyag a vérárammal közvetlenül a célszervbe jut — a hatásos dózis alacsonyabb, mint a hagyományos gyógyszerfiolák esetében. Erre szabadalommal rendelkezünk, és hasznosítása folyamatban van.

Másik, a Tanszéken megvalósított alkalmazási terület a szilikon-implantátumok területe.

1970-ben jelentek meg a piacon az Egyesült Államokban a szilikon implantátumok. Mi is felfigyeltünk erre az újdonságra. Ezért orvoskollégákkal együttműködve szilikon implantátumok kidolgozását kezdtük el 1979-ben.

Sikerült orvosi tisztaságú laboratóriumot létrehozni a Tanszéken, és ezt a kutatásunkat részben az OMFB, részben az Egészségügyi Minisztérium támogatta. A készítményeket orvosi tisztaságú és egészségügyi intézmények által engedélyezett alapanyagokból állítottuk, ill. állítjuk elő.

Egyik ilyen megoldás, amelyet az Országos Traumatológiai Intézettel dolgoztunk ki, az ún. Cranio-plasztika.

Főleg a közlekedési balesetek számának növekedésével, rohamosan nő a balesetek okozta, maradandó sérülésekből adódó deformációk száma. A homlok, a fej sérülése esetén a roncsolt helyről gipsszel mintát vesznek le. Ennek alapján készítjük el a Tanszéken a szilikon implantátumot, amelyet a fejbőr alá építenek be. Már kb. tíz éve ezzel a műtéti technikával sikerült számos betegnél a baleset előtti állapotnak megfelelő fej-, illetve homlokformát kialakítani.

Az ORFI-ban, a János Kórházban, valamint vidéki és budapesti baleseti kórházakban szintén általunk kidolgozott implantátumokat használnak a kézsebészetben. Így pótolhatók az ujjízületek, a kézfejben számos mozgást biztosító csontocska (sajkacsont, lunátum, trapézium, csuklócsont stb.). Az ORFI-ban például igen gyakran reumás, mozgásképtelen, deformált ujjak ízületeit

szilikon ujjízületekre cserélik ki. A rehabilitált kézujj mozgásképesse válik, és a beteg újból el tudja magát látni, finomabb mozgásokra is képes, pl. kötni, varrni és kézimunkázni is tud.

Lábbütyök-operációnál a nagylábujj-ízület szilikonnal pótolható. Ilyen műtéteket főleg a János Kórház sebészeti osztályán végeznek. Kidolgoztuk az agyhártyapótló szilikonfóliát, valamint a gyomorfal-erősítő és bevarrható fóliát is. A lékelt koponya fedésére szilikon fedőidomokat állítottunk elő.

Újabban egyre fontosabbá vált a sérült bőrfelületek plasztikája. Az új bőrt a sérült helyhez közel álló ép bőrfelület megnövelésével nyerik, szilikonból készült bőrexpander alkalmazásával.

Egyre gyakoribb a női mellrák. Az ilyenkor elkerülhetetlen amputáció pszichés zavarokhoz vezet. A Szövetség utcai kórházban és más helyeken is alkalmazzák azt az eljárást, hogy egy félgömb alakú, zárt fóliatasakot varrnak be a csonkított emlő bőre alá, és azt egy szeleprendszer segítségével fiziológiás sóoldattal több hét alatt feltöltik. Ilyenkor a mell bőre kitágul és üreg képződik, ez alá varrják be a géllal feltöltött szilikon implantátumot.

Ezzel a technikával arcbőr is nyerhető az égett bőrfelület pótlására. Igen gyakori az égéses gyermekbaleset, ilyenkor a gyermekek arcán a bőr pótlására hasonló eljárással végezhető el plasztikai műtét.

Jól alkalmazhatók az orr-fül-gégészeti implantátumok is, amelyeket a SOTE és az Uzsoki Kórház orvosaival közösen dolgoztunk ki. Orrnyereg-, arc-hiányosságokat pótló, ill. szájpaddás- és gégecső-idomokkal is rendelkezünk.

Működésképtelen szervek is pótolhatók szilikonokkal. Ha a máj nem tudja a szűrt tápfolyadékot a vérbe visszavezetni, akkor ún. vízhas keletkezik, ami előbb-utóbb halálhoz vezethet. Ezen segít az általunk kidolgozott peritóniás shunt. Ez olyan szeleprendszer, amelyet a hasfal alá építenek be, és a kimenő szilikongumi szára a szív felé szállítja a tápfolyadékot a hasi légzés segítségével.

Fentiekben a szilikonok orvosi területen való alkalmazásával kapcsolatban csak néhány megoldást említettünk. Jelenleg is folynak olyan kutatások, amelyek az alkalmazási kört tovább szélesítik.

\* \* \*

Összefoglalásul: hazánkban a szilikonkutatás 1949-ben kezdődött el. A Nitrokémiai Ipartelepeken való ipari előállítási szakasz után a helytelen nagyipari politikai koncepció kirekesztette a szilikonipart is.

Jelenleg már több évtizede -- a Wacker céggel történő kooperációval -- a SZILOR Kft. keretében állítjuk elő Magyarországon a szilikonokat. A dimetil-oligo-sziloxán intermedierekből polikondenzációval különböző szilikontermékeket állít elő a cég, a tanszéken kidolgozott módszerek alapján.

A szilikonokat speciális tulajdonságaiknál fogva az összes ipari ágazat használja. Ezért a tanszék nemcsak vegyipari, hanem alkalmazástechnikai kutatásokat is folytat, más szakemberekkel kooperálva.

Igen jelentős eredményt ért el a Tanszék az orvosgyógyászati szilikontermékek (szilikon implantátumok) területén.



## ALKALMAZOTT KUTATÁSOK A POLIMEREK TERÜLETÉN AZ OMFB SZEMSZÖGÉBŐL

GELEJI FRIGYES

(OMFB, Budapest)

Az országunkban 1990-ben bekövetkezett politikai és gazdasági változások alapvetően megváltoztatták a gazdasági élet szerkezetét, és ennek jelentős kihatásai vannak az alkalmazott kutatásokra is. A közismert piaci struktúraváltás és az import liberalizálása új feladatok elé kell hogy állítsa az egész magyar hazai termelő szférát. Új szereplők jelennek meg a gazdasági életben, a korábbi állami nagyvállalatok helyett a műanyagipar vonatkozásában kis- és középméretű vállalatok sora.

Az OMFB a korábbi időszakban minden új technika és technológia hazai megvalósításánál valamilyen szerepet vállalt. Így azt mondhatjuk, hogy a műanyagipar és rokon iparágak minden jelentősebb akciójában az OMFB támogatóként és finanszírozóként is részt vett. A megváltozott termelői struktúra, a kis- és középvállalkozók önállósága, a fejlett technológiák külföldi invesztítorok útján történő megvalósulása következtében az OMFB szerepköre is lényegesen megváltozott. Ma az import nehézségek vagy az embargó miatt korábban szükséges hazai fejlesztések elvesztették jelentőségüket, és nyilvánvaló, hogy az alkalmazott kutatásban is a hazai alapkutatásokra támaszkodva elsősorban új ötletek, új gondolatok piacra vitelében kell az OMFB-nek segítségek nyújtania.

### Az új pályázati rendszer

Az OMFB korábban is pályázatok útján ítélte oda a támogatásokat. Az új pályázati rendszer a nyugati országokban szokásos peer review rendszerét kívánja megvalósítani. A pályázatokról a Műszaki Szakértői Testület dönt, külső, általában ipari és tudományos szakemberek véleményére támaszkodva. A legfontosabb szempont minden esetben, hogy olyan új, elvben piacképes termékek megvalósítását támogassuk, amelyek új termékstruktúra kialakítását teszik lehetővé az ipar számára, növelik az ország exportképességét és segítik

1. táblázat

Az OMFB-hez benyújtott és elfogadott pályázatok adatai

	1991	1992	Összesen
Beadott (db)	2835	684	3519
Elfogadott (db)	709	273	982
Megítélt támogatás (eFt)	6.272.096	2.727.419	8.999.515

az új kutatási eredmények megvalósítását. Az új pályázati rendszer keretén belül éppen a piaci megvalósulás szempontjának figyelembevételével jelentős szerepet játszik a visszatérítés kérdése, a kockázatvállalás megosztása a vállalkozó szervezet és az állam között. Az 1991–92. évi eredményeket az 1. táblázat mutatja.

Nagyon szomorú az a táblázatból nem kiolvasható adat, miszerint az 1991–92-ben elfogadott 982 pályázatból polimerekkel kapcsolatosan csak 28 pályázat került elfogadásra, ami egyben azt is jelenti, hogy a közel 9 milliárd odaítélt támogatásból csak 226 219 eFt támogatást lehetett polimerekkel kapcsolatos kutatásokra odaítélni.

Ezt az adatot rendkívül kevésnek és elszomorítónak ítélem. Olyan fontos szerkezeti anyagok vonatkozásában, mint amilyenek a műanyagok ilyen kevés kutatási kezdeményezést nagyon nagy hibának tartok.

Megvizsgáltam, hogy az elfogadott 28 pályázat milyen tématerületekkel foglalkozik. Ezek között a legtöbb

-- telítetlen poliészter gyanták módosítása és feldolgozási technológiájuknak fejlesztése,

-- epoxigyanták új keményítő változatainak kidolgozása,

-- műbőrpari feldolgozástechnológiák és egyéb compoundok kialakítása,

-- új típusú PVC stabilizátor fejlesztése,

-- szervesetlen töltőanyagokkal módosított műanyagok, kompozitok kialakítása több változatban,

-- háztartási műanyag hulladékok újrahasznosítása,

-- szálerősítésű műanyag rendszerek fejlesztése.

A főbb területek tanulmányozása azt mutatja, hogy a polimerkémiai tevékenység dominál a pályázatok között. Nagyon kevés olyan pályázatot találunk, amely a műanyagok feldolgozástechnikájának fejlesztésével, a műanyagfeldolgozások automatizálásával vagy a minőségfejlesztésükkel foglalkozna. De vizsgáljuk tovább a különböző támogatásban részesülteket, és akkor azt látjuk, hogy ezek között még elsősorban régi, nagy műanyagipari vállalatok

szerepelnek, mint a Nitrokémia, a GRABOPLAST és a BUDALAKK, vagy olyan kutató-fejlesztő intézmények, amelyek saját termelésükhöz vagy egy későbbi értékesíthetőség érdekében vállalkoznak alkalmazott kutatásra, így a Műanyagipari Kutató Intézet, a Szerves Vegyipari Kutató Intézet Rt., az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete és a BME Polimertechikai és Textiltechnológiai Tan-széke. Csak egyetlen új név tűnt fel a pályázók között, ez a Recyclen Kft.

#### Az elfogadott pályázatok alapján levonható tanulságok

Elsőként azt lehet megállapítani, hogy egy, az ipari fejlődés élvonalába tartozó anyagcsoporttal kapcsolatosan a hazai alkalmazott kutatás rendkívül kevés, az elfogadott 28 pályázat nem tükrözi a téma jelentőségét, és ezért ez hátrányosan fog kihatni az egész hazai ipar fejlesztésére.

Nem tűnt fel az alkalmazott kutatások területén még azoknak a kis- és középvállalatoknak a csoportja, akiktől egy innovatív iparszerkezet kialakítását várjuk. A műanyagipar területén a világban a nagy volumenű műanyag-előállítók mellett a speciális műanyagtermékeket előállító kis- és közepes vállalatok szerepelnek, és nem utolsósorban az igen nagyszámú kis- és közep-méretű műanyagfeldolgozó. A mi fejlődésünkben a következő időszakban nagy valószínűséggel nem a nagy volumenű polimerek előállítása lesz a tipikus, vagy ha igen, akkor úgy, mint az előző időszakban, itt sem fogunk tudni hazai kutatásokra alapozott fejlesztésekkel élni. A műanyagkémiai vonatkozásokban elsősorban a specialitások további kialakítása, de inkább a műanyag-fizikai kutatások, és ezen belül a műanyagfeldolgozóknál kell jelentős alkalmazott kutatásokat lefolytatni.

Úgy vélem, hogy egyetértünk abban, hogy számos hazai műanyagfeldolgozó kisiparos rendkívül alacsony színvonalon állít elő műanyag termékeket. Ezeknek a magasabb szintre való hozatala nagyon fontos feladat volna, beleértve a minőségbiztosítás megoldását is, hiszen a műanyagok felhasználásának terjedésében óriási feladata és szerepe kell legyen a megbízható minőségnek. A probléma annál is inkább égető, mert mindinkább igény és követelmény a műanyag hulladékok újrahasznosítása, ami a minőségrontásnak újabb nagy lehetőségeit hordozza magában, és ez rendkívül veszélyes az egész iparágra tekintve.

Úgy gondolom, hogy noha az előbbieken felsorolt kutatási témák első közelítésben tükrözik az új műanyagipari törekvéseket, számuk és innovatív tartalmuk nem kielégítő és ennél lényegesen többre volna szükség.

## Mi a teendő?

Nagyon nehéz a jelenlegi helyzetben — különösen egy állami hivatalból — új programokat megfogalmazni, főként akkor, ha ezek nem tudnak vagy nem akarnak találkozni a vállalkozók kezdeményezéseivel. Mégis azt gondolom, hogy a műanyagiparral foglalkozó magyar szakembereknek kellene újrafogalmazniuk a hazai fejlesztés stratégiáit az adott szituációban. Tudjuk, hogy a különböző nagyvállalatok ma értékesítési gondjaikkal és a meglévő, számukra nyomasztóan nagy — világméreteken elég kicsi — polimertermelésük elhelyezésével vannak elfoglalva. A műanyagiparban dolgozó szakembereknek kellene ötleteikkel és gondolataikkal részben a nagyvállalatok, de nagymértékben — mint már hangsúlyoztam — a kis- és középméretű vállalatok fejlődését elősegíteniük új technológiák megvalósításával, új anyagkombinációk kidolgozásával.

Javasolom, hogy a hazai alap- és alkalmazott kutatással foglalkozó szakemberek az Akadémia Munkabizottságának igénybevételével kezdjenek meg egy középtávú stratégiát kidolgozni, amelyben a nemzetközi projektekbe való bekapcsolódást is figyelembe kellene venni. Nagyon fontos lenne, hogy a tudós szakemberek mellett a különböző iparágak praktizáló szakembereivel a kérdés megtárgyalásra kerülhessen, és ezért rendkívül fontosnak tartanám a Műanyagipari Szövetség véleményének kikérését és mindenfajta együttműködés kialakítását kezdeményezni a műanyagfeldolgozás területén működő vagy kialakuló vállalkozói szervezetekkel.

A világon mindenütt az alkalmazott kutatásokat a prekompetitív közös érdekekre alapozva alakítják ki a különböző kutató intézmények. Ha a vállalatoktól megfelelő érdeklődést és némi finanszírozást a javasolt témák kidolgozásához kapni lehet, akkor meg vagyok róla győződve, hogy jelentős mértékben lehetne növelni a hazai alkalmazott kutatásokon belül az államilag támogatott műanyagipari kutatásokat is.

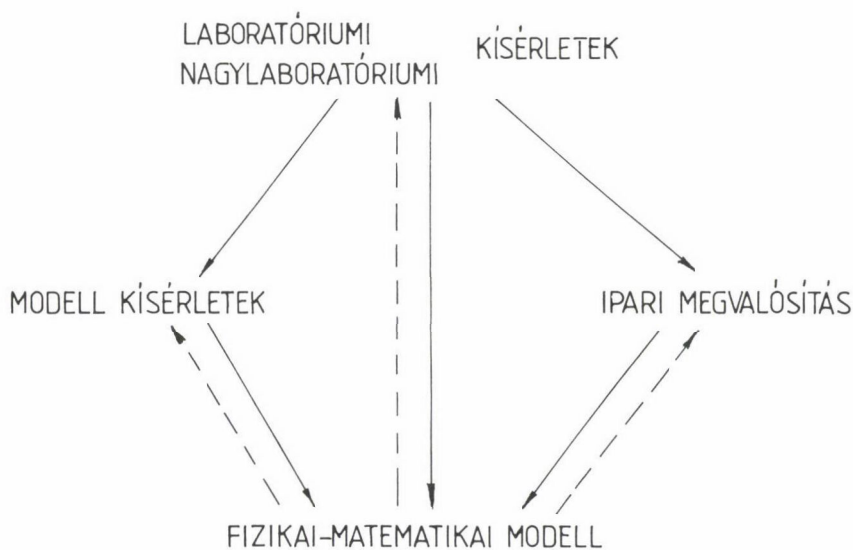
# AZ IPARI MEGVALÓSÍTÁSTÓL AZ EGYSÉGES ELMÉLETIG (SZEMCEDISPERZIÓS RENDSZEREK)

BLICKLE TIBOR

(Műszaki Kémiai Kutató Intézet)

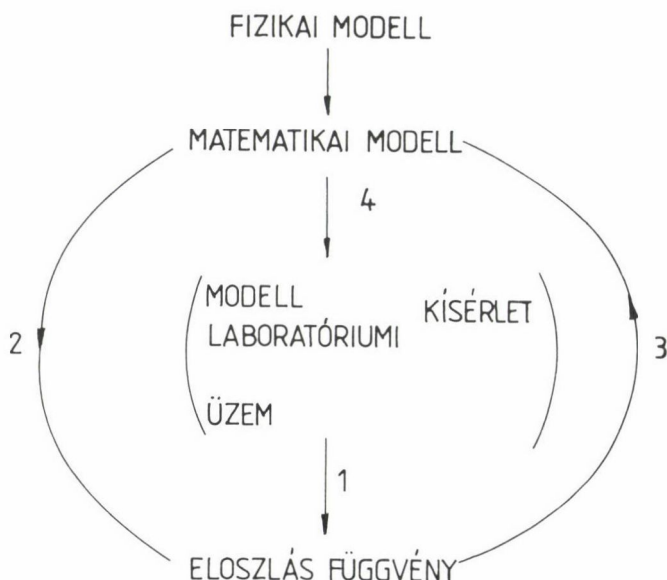
A kémiai tudományokban általában az alapkutatási eredményekből jutunk el a gyakorlati megvalósításhoz. A műszaki kémiánál néha más a helyzet, amint azt az 1. ábra mutatja.

Egy új művelet vagy műveleti megvalósítási mód felmerülésénél először laboratóriumi kísérletekkel győződnek meg az alkalmazhatóságáról, majd pozitív eredmény esetén az ipari megvalósításnál fontos anyagokkal történnek a nagylaboratóriumi mérések. Innen az út kétfelé válik. Az egyik az ipari megvalósításig vezet el. A másik út a legfontosabb törvényszerűségek és összefüggések tisztázása modellkísérletekkel. Így megfelelő adathalmaz gyűlik össze a fizikai modell megfogalmazásához és a matematikai modell felállításához.



1. ábra





2. ábra

sához. Az így elinduló elméleti munka mind általánosabb törvényszerűségek, sokszor egységes elmélet létrehozásához vezet, melyek alkalmazása nagyon megkönnyíti a további kísérleti munkát és az ipari megvalósításokat. Ez a helyzet a példaképpen bemutatott — a MÜKKI-ben mintegy 30 éve tanulmányozott — szemcsediszperziós rendszereknél is.

A szemcsediszperziós rendszerek legfontosabb jellemzője a hőmérséklet, koncentráció és méret szerinti eloszlás, melyet ritkán kapunk meg a matematikai modell analitikus megoldásával. Sajátos vizsgálati rendszert kell kialakítani, melyet a 2. ábra mutat.

A következő feladatokat kell megoldani:

a) Kapcsolatot találni a kísérleti eredmények és az eloszlásfüggvények között /1/.

b) Kapcsolatkeresés a matematikai modell és az eloszlásfüggvények között /2/.

c) A b) kapcsolat ismeretéhez a matematikai modell identifikálása mérési adatokból /1, 3/.

d) A rendszerek számítása /4/.

A kutatásnak ezekre a feladatokra kell egységes módszereket kidolgoznia. E munka során ritkán jutunk el az empiriától független matematikai modellig,

1. táblázat

Modell invariancia (kristálynövelés)

Modellek	Üzemelés	Kezdeti eloszlás	Hajtóerő változás	Anyagi minőség	Eljárás	Áramlás jellemző
$\hat{N} = th^m(a+bL)^n$	+	+	+	+	+	+
$\frac{\partial K}{\partial x} \frac{\partial \hat{n}}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \hat{n}}{\partial x} + \frac{\partial \hat{n}}{\partial t} + \frac{\partial \hat{L}}{\partial L} = 0$	-	-	+	+	+	+
$\hat{L} = \beta \Delta c^j$	-	-	-	+	+	+
Froesling egyenlet:						
$\frac{\beta L}{D} = A_1 + A_2 Re^h$	-	-	-	-	+	+
$Re = \frac{u_{CS} L}{\nu}$	-	-	-	-	-	+
$U_{CS,K}$ mozgásegyenletek	-	-	-	-	-	-

szinte mindig maradnak empirikus állandók és függvények, melyeket csak mérési adatokból tudunk meghatározni. Első lépésben a modellkísérleteket használjuk fel. Az empirikus függvényeket befolyásoló szemcse tulajdonságok egy része (alak, tapadás, porozitás) olyan, hogy nehezen lehet őket az egyenletbe beépíthető fizikai paraméterekkel jellemezni. Ezért a laboratóriumi, nagylaboratóriumi méréseket minél több – a gyakorlat számára fontos – szemcsefajtajával végezzük el. A folyamat függ a készülék méretétől (lépték hatás), ezért elengedhetetlenek az ipari mérési adatok. Az elméleti modellekre jellemző, hogy

– felhasználják a fizikai, kémiai törvényeket és adatokat, azokkal nem lehetnek ellentmondásban,

– viszonylag jól egyeznek a modell-, laboratóriumi kísérleti és az ipari mérési eredményekkel.

A kutatómunka első feladata, hogy lépésről lépésre csökkentse az empiriát. Példaképpen a kristálynövelést mutatjuk be az 1. táblázatban. "+"-szal jelöltük, ha a modell az adott körülményektől függ, és empirikus függvényeket kell használni. Első lépésben, egy eloszlástípust adunk meg és empirikus függvényeket keresünk ennek paraméterei és a folyamat jellemzői között. A populációs mérlegben már csak  $K$  és  $\hat{L}$  empirikus függvény. Az  $\hat{L}$ -t leíró egyenletet használva a  $\beta$  marad az empiria számára. A Froesling-egyenletben

2. táblázat

Modell	Eloszlás	$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial u \eta}{\partial x} + \frac{\partial K \frac{\partial \eta}{\partial x}}{\partial x} =$	Átalakulási függvény	Kiegészítő függvény
szárfítás	intervallum Weibul <u>binomiális</u> <u>transzform.</u>	$\frac{\partial \eta \eta}{\partial \eta}$	$\dot{\eta} = \beta \frac{C}{a_3 + C} (C'_{\infty} - C')$	$\frac{\beta L}{D} = A_1 + A_2 Re^D$
oldás	- " -	- " -	$\dot{\eta} = \beta (C'_{\infty} - C')$	- " -
felületi reakció	- " -	- " -	$\dot{\eta} = \frac{C}{\frac{C'}{\beta_2} + \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{k}}$	- " -
homogén kristály növelés	tört, normális <u>binom.</u> <u>transzform.</u>	- " -	$\dot{\eta} = \beta (C' - C'_{\infty})^{r_1}$	- " -
diszperziós kristály növelés	tört, normális binom.	$-1^S(\eta)\eta(\eta) + \int_0^{\eta} 1^S(\xi) 1^B(\xi, \eta) \eta(\xi) d\xi$	$1^S = \beta (C' - C'_{\infty})^{r_1}$ $1^B = ?$	- " -
őrlés	Weibul binom. logn.	$-2^S(\eta)\eta(\eta) + \int_0^{\eta} 2^S(\xi) 2^B(\xi, \eta) \eta(\xi) d\xi$	$2^S = k(t) \eta^{r_2}$ $2^B = \frac{r_3 \eta^{r_3-1}}{\xi^{r_3}}$	?
granulálás primér szemcse egyesülés	logn. binom	$[ \eta(\eta) ]^{r_4} 3^S(\eta)$	?	?

a Re-ra kell empirikus formula, a többi állandóban fizikai konstans szerepel.

További lépés, hogy az alkalmazott eljárástól függetlenül a Reynolds-számban az  $u_{cs}$  csúszási sebességet szerepeltetjük. A szemcsék mozgásegyenletének felállítása és megoldása a befejező lépés, mert így  $u_{cs}$  és K fizikai konstansok felhasználásával számítható.

Az empiria csökkenésével mind több fizikai állandóra van szükség, melyeket mérni kell. Nagyon ritkán jutunk el az empiria teljes kiküszöböléséhez. A 2. táblázatban néhány művelet modelljét mutatjuk be.

A legfontosabb megállapítások:

Nagyszámú -6- eloszlástípust használnak. Az analitikus megoldásokat aláhúztuk, **kiemelve**, amikor a kiindulási eloszlást egyszerűen transzformálni kell.

A "populációs mérleg" átalakulási tagjai nagyon különbözőek: derivált, integrál, algebrai, így a numerikus megoldási módszerek is különbözőek.

Sok esetben az átalakulási és kiegészítő függvények elméleti alapokból nem vezethetők le.

A kutatómunka második feladata eljutni egységes eloszlástípushoz, mozgásegyenlethez, mérlegegyenlethez, numerikus megoldáshoz és így általános vizsgálati módszerhez.

## 1. Eloszlásfüggvények

Az eloszlásfüggvények változói az idő ( $t$ ), hely (egydimenziós modellnél  $x$ ) és a folyamat jellemzője ( $\eta$ ).

Érvényes:

$$\frac{d\tilde{f}(x,t,\eta)}{d\eta} = \hat{g}(x,t,\eta),$$

ha  $\tilde{A}$  a normálási faktor:  $\frac{1}{\tilde{A}} = \int_0^\infty \tilde{g}(x,t,\eta) d\eta$  és a normált sűrűségfüggvény:  $g(x,t,\eta) = \tilde{A} \tilde{g}(x,t,\eta)$ .

A 2. táblázatban szerepelt a függvény transzformáció, melyet itt bemutatunk.

Független eloszlásfüggvényt értelmezünk a következőképpen:

$$\Gamma(x,t,\eta) = \hat{\Gamma}[z(x,t,\eta)] \quad g(x,t,\eta) = \tilde{g}(z) \frac{dz}{d\eta},$$

ahol  $z(x,t,\eta)$  a transzformációs függvény.

Minden műveletnél azt tapasztaltuk, hogy  $z = a(x,t) + b(x,t)\eta$  és  $\hat{\Gamma}(z)$  csak  $z$ -n keresztül függ  $x,t$ -től.

Levezethető, hogy lineáris esetben:

$$z = \hat{M}_1 + \hat{\sigma} \frac{\eta - \bar{\eta}}{\sigma} = b(x,t) (\eta - \eta_m) = \hat{M}_1 \frac{\eta - \eta_m}{\eta - \eta_m},$$

ahol

$$\hat{M}_1 = \int_0^\infty z^i \tilde{g}(z) dz \quad \hat{\sigma} = \sqrt{\hat{M}_2 - \hat{M}_1^2}.$$

Bevezettük a  $\hat{\Gamma} = th^m z^n$  tangenshiperbolikus (th) eloszlást, és azt tapasztaltuk, hogy minden, a szemcsediszperziós rendszereknél használatos, független eloszlást jól közelíti a  $th^{m(\hat{b}z)^n}$  th eloszlás.

3. táblázat

Sűrűségfüggvény	Intervallum	m	n
$s z^{s-1}$	$0 \leq z \leq 1$	0,1	10s
$\frac{s z^{s-1}}{(1+z^s)^2}$	$0 \leq z \leq \infty$	3,3	0,3s
$e^{-z}$	- " -	1,6	$\frac{1}{1,6}$
$\tilde{A} e^{-z^2}$	- " -	0,8	1,0
$\tilde{A} z^{p-1} e^{-z^p}$	- " -	1,6	$\frac{p}{1,6}$
$\tilde{A} z^{r-1} e^{-z}$	- " - $\begin{matrix} 1 < r \leq 4 \\ 1 \leq p \leq 4 \end{matrix}$	1,6	$\frac{r^{0,64}}{1,6}$
$\tilde{A} z^{r-1} e^{-z^p}$	- " -	1,6	$\frac{(\frac{r}{p})^{0,64} p}{1,6}$
$\tilde{A} \frac{1}{z} e^{-\frac{\ln^2 z}{2b^2}}$	- " -	2,0	$\frac{0,632}{b}$
$m n z^{n-1} \ln^{m-1} z^n (1 - \ln^2 z^n)$	- " -		

A sűrűségfüggvényeket és a közelítéshez szükséges m és n értéket a 3. táblázat, a közelítés jóságát a 3. ábra mutatja.

A szemcsediszperziós műveletek mindegyike empirikusan egységesen modellezhető a

$$\Gamma = \ln^m [a(x,t) + b(x,t)\eta]^n$$

eloszlásfüggvénnyel.

Mintegy 700 kísérlet adatait és a  $\ln$  eloszlást mutatja a 4. ábra.

Számítógépes programot dolgoztunk ki a  $\ln$  eloszlás illesztésére.

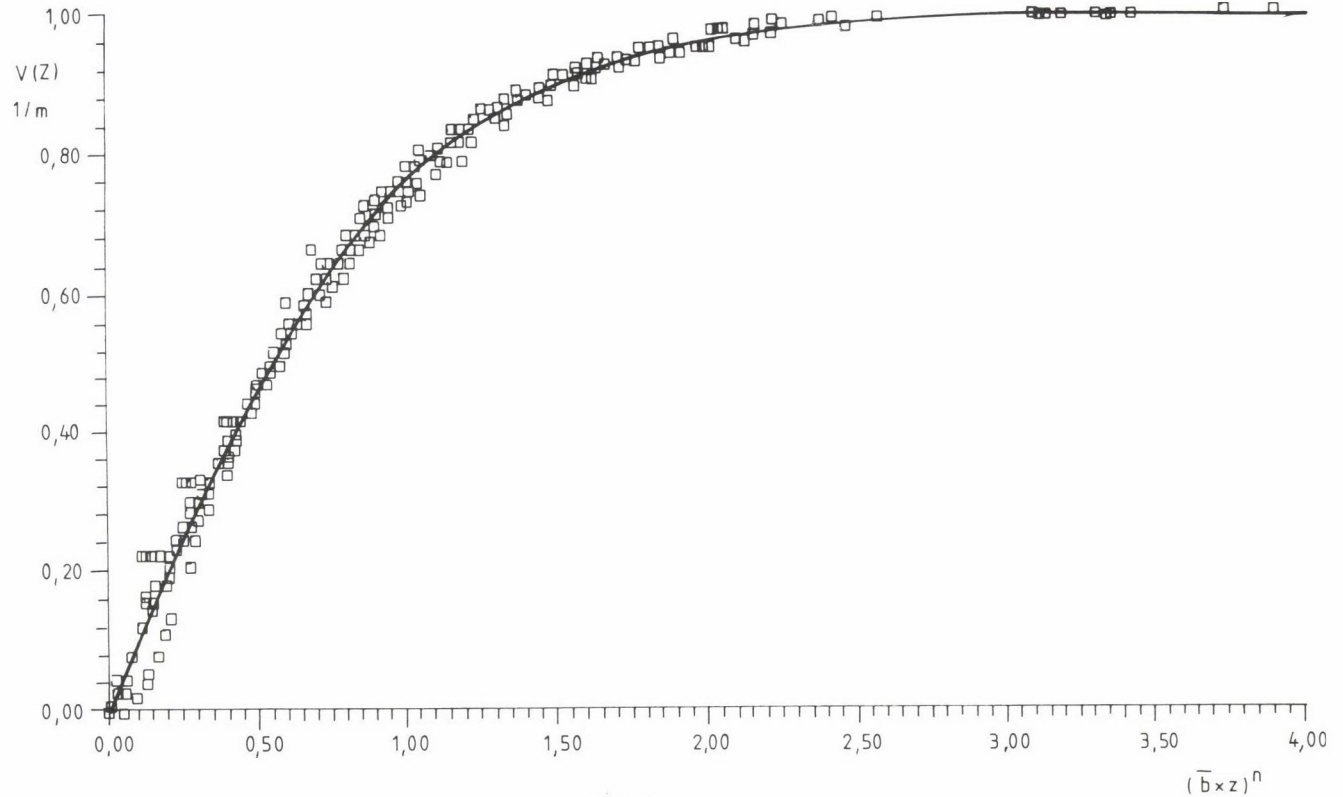
## 2. Mozgásegyenlet

Mint láttuk, a folyamatok leírásához szükséges  $u_{cs}$  és  $K$  ismerete, melyek a szemcsék mozgásától függenek. A szemcsék egységes mozgásegyenletét az Ergun-formula felhasználásával adtuk meg:

$$\frac{du}{dt} = \frac{a_1 \theta_f}{L e_s} [u'(t,x) - u] + \frac{a_2 \theta_f}{L e_s} [u'(x,t) - u] [u'(x,t) - u] - \frac{g}{\xi_s} (\xi_s - \xi_f).$$

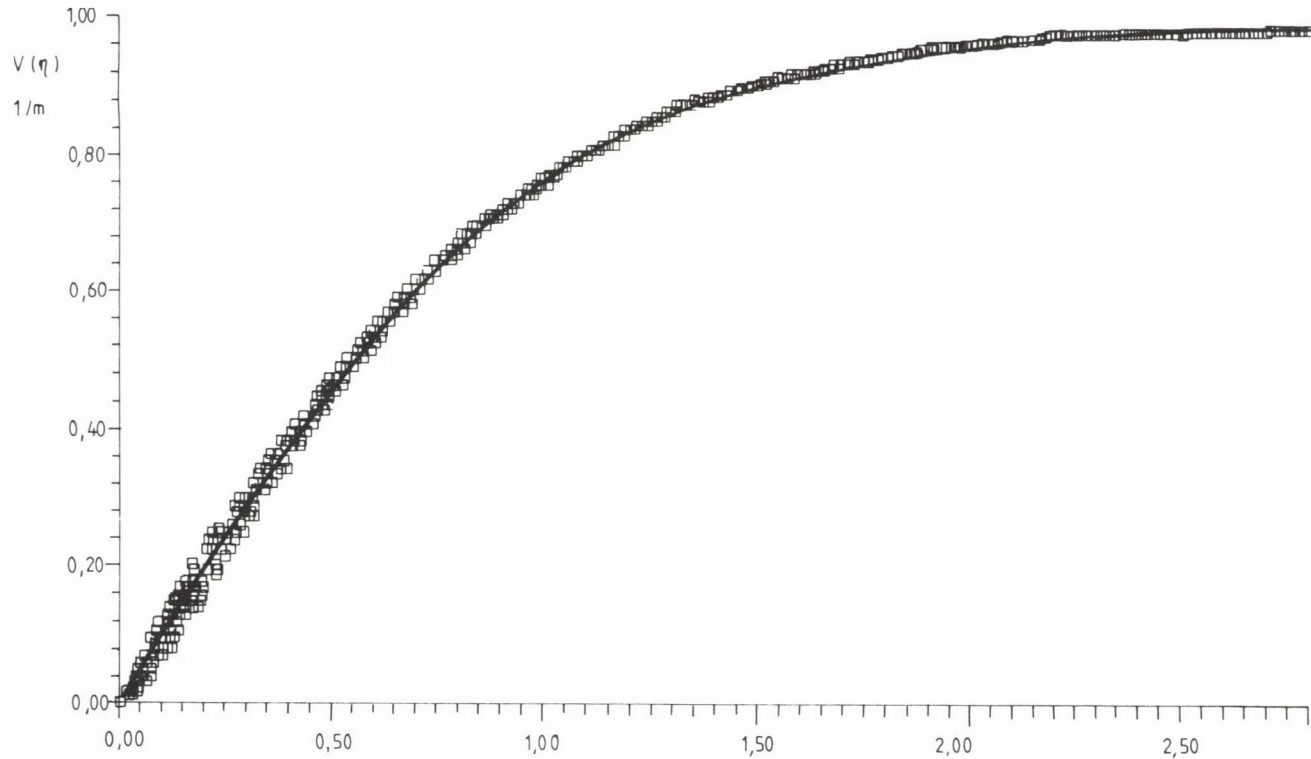


# ELOSZLÁSOK KÖZELÍTÉSE TH ELOSZLÁSFÜGGVÉNNYEL



3. ábra

# SZEMCSEDISZPERZIÓS MŰVELETEK TERMÉKEI ELOSZLÁSÁNAK LEÍRÁSA TH-ELOSZLÁSFÜGGVÉNNYEL



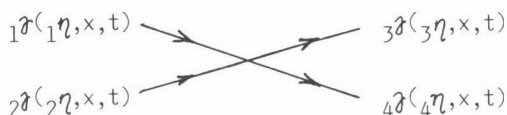
4. ábra

$$\left[ \hat{M}_1 \frac{\eta - \eta_m}{\eta_l - \eta_m} \right]^n$$

Az egyenlet megoldásával számoltuk az  $u_{cs}$ -t és  $K$ -t. Különösen jelentősnek tekintjük a pulzációs rendszereknél ( $u'$  periodikus függvénye  $t$ -nek) kapott eredményeket, az így számolt  $\beta$  jól egyezik a mért értékekkel.

### 3. Egységes mérleg egyenlet

Azért, hogy kiküszöböljük a különböző műveletek mérleg egyenleteinek speciális voltát, egységes, minden műveletre érvényes mérleg egyenletet vezettünk be, két függvény értelmezésével. Egy jól használható egyszerű esetben, amikor a folyamat során két elemből két másik elem keletkezik



a két függvény a következő:

$$\begin{array}{ll} {}_1S({}_1\eta, {}_2\eta, x, t) & {}_2S({}_1\eta, {}_2\eta, x, t) \\ {}_3S({}_1\eta, {}_2\eta, x, t) & {}_4S({}_1\eta, {}_2\eta, x, t) \\ {}_3B({}_1\eta, {}_2\eta, {}_3\eta, x, t) & {}_4B({}_1\eta, {}_2\eta, {}_4\eta, x, t) \end{array}$$

Az  $S$  és  $B$  függvények értelmezése a következő:

${}_1S({}_1\eta, {}_2\eta, t, x)$  annak a valószínűsége, ha  $t$  időben  $x$  helyen két  ${}_1\eta$  és  ${}_2\eta$  jellemzőjű elem érintkezik, az  ${}_1\eta$  jellemzőjű elem időegység alatt átalakul.

${}_3S({}_1\eta, {}_2\eta, t, x)$  annak a valószínűsége, hogy "3"-as elem keletkezik.

${}_3B({}_1\eta, {}_2\eta, {}_3\eta, t, x)$  annak a valószínűsége, ha "3"-as elem keletkezik, annak a jellemzője  ${}_3\eta$ .

Ennek a két függvénynek az alkalmazásával levezettük az egységes

- differencia mérleget,
- populációs mérleget,
- momentum mérleget.

Példaképpen a populációs mérleget mutatjuk be:

$$\frac{d{}_1\eta({}_2\eta, x, t)}{dt} = -{}_1\eta({}_1\eta, t) \int_{2\eta_m}^{2\eta_M} {}_2\eta({}_2\eta, x, t) {}_1S({}_1\eta, {}_2\eta, x, t) d{}_2\eta$$

$$\frac{d_2 \vartheta(2n, x, t)}{dt} = -2 \vartheta(2n, t) \int_{1n_m}^{1n_M} 1 \vartheta(1n, x, t) 2^S(1n, 2n, x, t) d_1 n$$

$$\frac{d_3 \vartheta(3n, x, t)}{dt} = \int_{1n_m}^{1n_M} \int_{2n_m}^{2n_M} 1 \vartheta(1n, x, t) 2 \vartheta(2n, x, t) 3^S(1n, 2n, 3n, x, t) 3^B(1n, 2n, 3n, x, t) d_2 n d_1 n$$

$$\frac{d_4 \vartheta(4n, x, t)}{dt} = \int_{1n_m}^{1n_M} \int_{2n_m}^{2n_M} 1 \vartheta(1n, x, t) 2 \vartheta(2n, x, t) 4^S(1n, 2n, 4n, x, t) 4^B(1n, 2n, 4n, x, t) d_2 n d_1 n$$

A módszer lényege, hogy az egyes műveleteknél speciális feltételek teljesülnek. Tízegynéhány speciális feltételt találtunk, és megadtuk ezek matematikai következményeit. Az irodalomból ismert minden mérleg egyenletet így egyszerűen le tudtunk vezetni, és számos új matematikai modellhez jutottunk.

#### 4. Egységes szimulációs modell

A matematikai modelleknek kevés esetben van analitikus megoldása, ezért speciális numerikus módszereket alkalmaznak.

Az egységes differencia mérleg egyenletből kiindulva olyan szimulációs számítógépes programot dolgoztunk ki, amely az S és B függvények ismeretében bármely művelet esetén számolja az eloszlás értékeket.

#### 5. Egységes vizsgálati módszer

Az előbbieket lehetővé tették egy, a műveletek fajtájától független, egységes vizsgálati módszer kialakítását. Ennek lépéseit az 5. ábra mutatja.

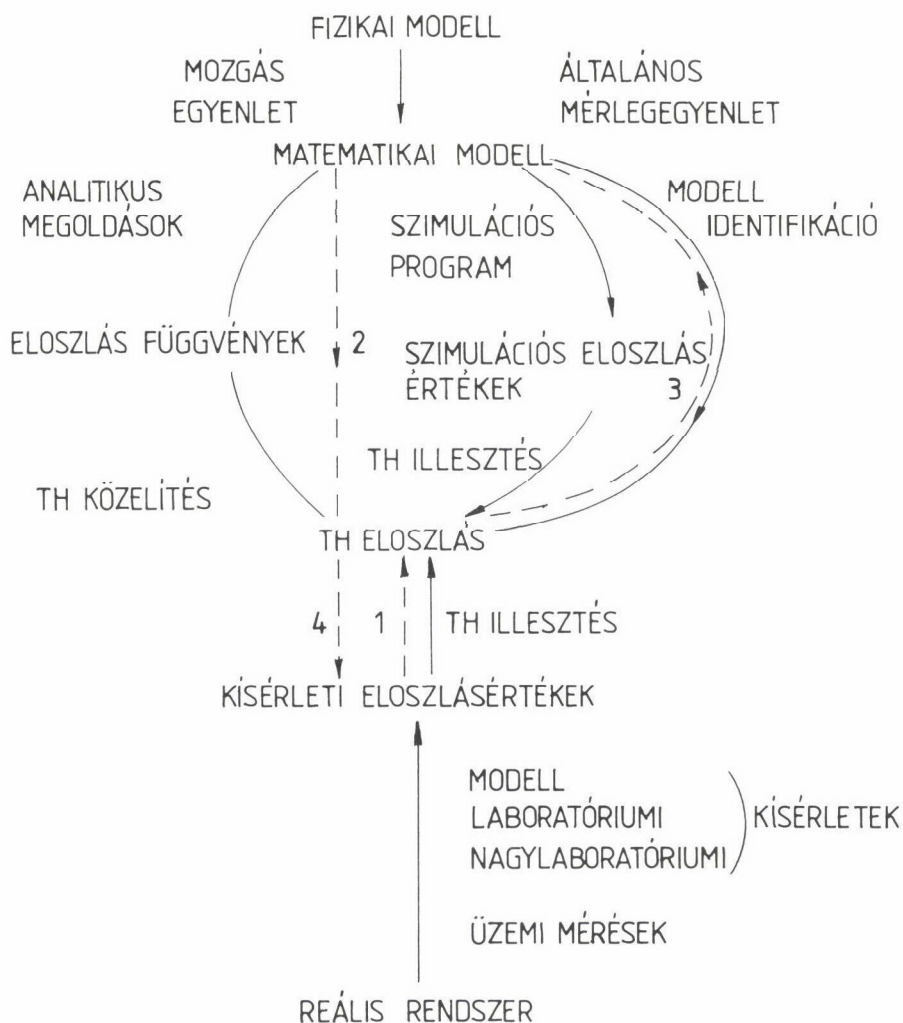
A módszert a szakaszos golyósmalmi őrlés (Verdes S. kísérleti eredményei) példáján mutatjuk be. A módszer természetesen üzemi eredményekre is alkalmazható.

A kísérleti adatok elemzésénél a következő eloszlásfüggvényt kaptuk:

$$V = th^{1.6} [\bar{b}(t)L]^n.$$

A mért adatokat és az eloszlásfüggvényeket a 6. ábra mutatja.

A speciális feltételeket figyelembe véve az általános populációs mérlegből levezettük a



5. ábra

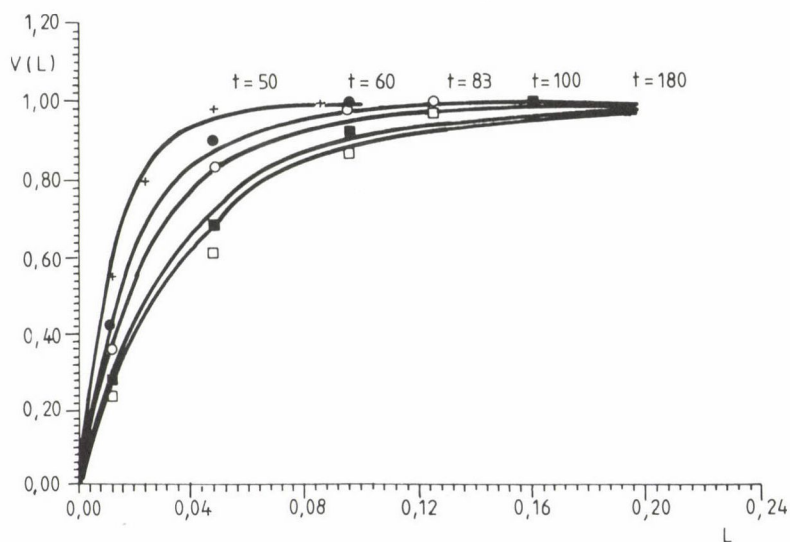
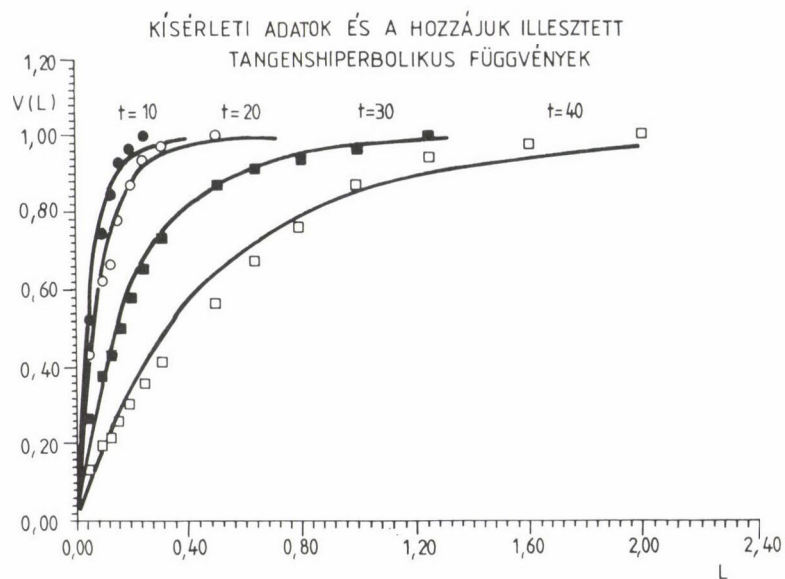
$$\frac{dv(L,t)}{dt} = -S(L,t) v(L,t) + \int_L^{L_M} S(\xi,t) v(\xi,t) B(\xi,L) d\xi$$

mérlegegyenletet.

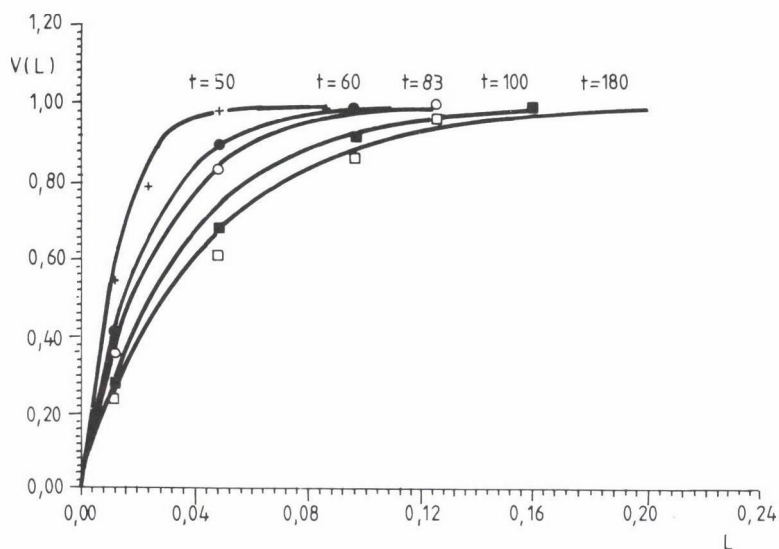
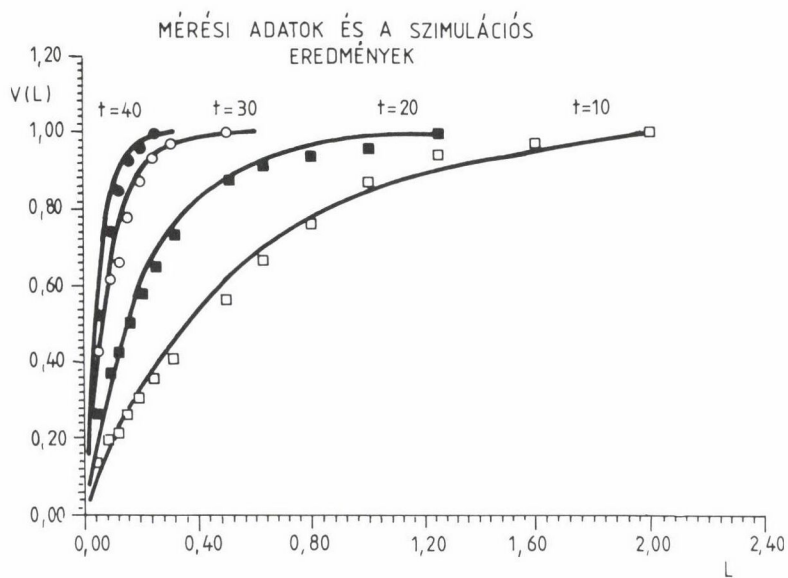
A szimulációs adatok vizsgálatával a következő függvényeket találtuk:

$$S = k(t)L^p \quad B = \frac{rL^{r-1}}{\xi^r},$$





6. ábra



7. ábra

$$V = \text{th}^{1.6} \left\{ \left[ C_1 + C_2 \int_0^t k(t) dt \right] L^{\frac{1}{p}} \right\} \frac{\left( \frac{r}{p} \right)^{0.64}}{1.6} p$$

$$\int_0^t k(t) dt = \left[ k_1 + (k_2 - k_1) \text{th}^4(Ct)^2 \right] t.$$

Így már módunk van a kísérleti adatok feldolgozásával a konstansok meghatározására, melyek:

$$C_1 = 0,194 \quad C_2 = 59 \quad C = 0,04 \quad k_1 = 0,003 \quad k_2 = 0,0073 \quad p = 1 \quad r = 0,9.$$

A mért adatokat és az előbbi adatok felhasználásával a szimulációs értékekre illesztett spline görbékét a 7. ábra mutatja.

## 6. Alkalmazások az ipari megvalósításokra

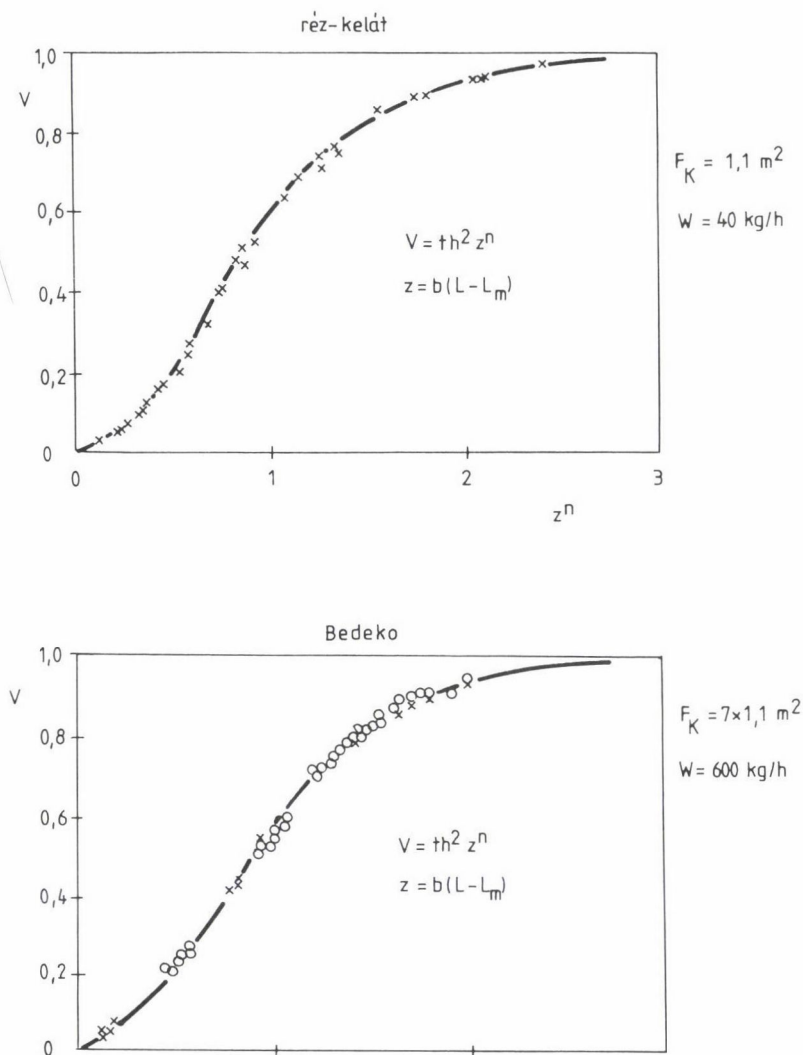
Az elméleti vizsgálatokból kiindulva már eddig is több olyan minőségi megállapítást tettünk, melyek az ipari megvalósításoknál jól használhatók.

Elméleti megállapítás	Üzemi követelmény
a) Fluidizált rétegben folyamatos üzemeltetésnél a nagyobb szemcsék többsége a réteg alsó részén helyezkedik el, és ez az eloszlás élességét növeli.	olyan berendezést kell tervezni, melyben ez a hatás a legerősebb
b) A fluidizációs granulálásnál $\frac{\sigma}{L}$ , a görgetésnél $\sigma$ közel állandó	kis méretnél a fluidizációs, nagyobbánál a görgetéses granulálás a kedvezőbb
c) A mozgás egyenlet és Froesling-formula elemzése alapján jó közelítésnek találtuk a kristály növelésnél: $\beta = \beta_0(1 + \Omega L)$ . $\Omega$ áramlási viszonyoktól függ, ha $\Omega < 0$ az eloszlás élesedik.	olyan áramlási körülményeket kell kialakítani, ahol $\Omega < 0$
d) Az eloszlás szabad paraméterei:	
órlés	b
görgetéses granulálás	$L_m$
szakaszos fluid granulálás	b
stacioner fluid granulálás	b, n
szárazra párlás	b, n
	egy momentum választható meg szabadon
	két momentum választható meg szabadon

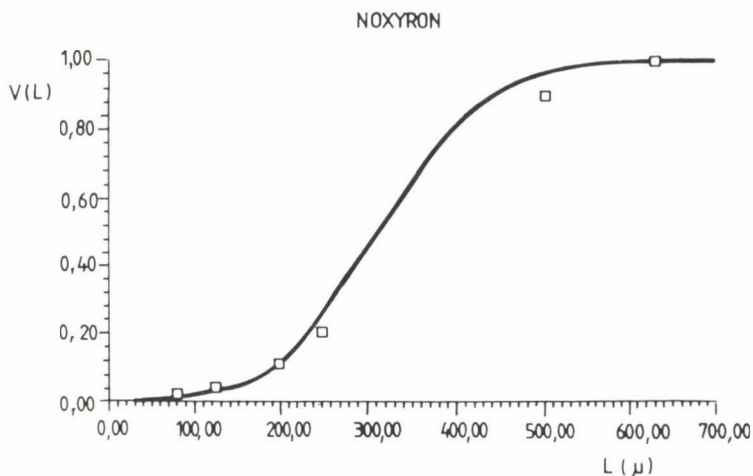
Az egységes elmélet felhasználásával az ipari megvalósításokat mennyiségileg is értékelhetjük. A már említett  $\text{th}$  eloszlásfüggvények és a folyamatos köz-

vetlen szemcseképzés (réz-kelát) és fluidizációs granulálás (Bedeko) üzemi adatait a 8. ábra mutatja.

A noxyron hűtéses kristályosításánál laboratóriumi kísérletekkel meghatároztuk a modell paramétereit, majd számoltuk azokat a körülményeket, melyeknél üzemileg a kívánt szemcseeloszlási terméket kapjuk. Az elméletből számolt eloszlásgörbét és az üzemi megvalósítás eloszlás értékeit a 9. ábra mutatja.



8. ábra



9. ábra

Összefoglalásul: az ipari megvalósításokból kiindulva, felhasználva a laboratóriumi és modellkísérletek eredményeit, sikerült eljutni az egyes műveleteknél minél kevesebb empiriát tartalmazó matematikai modellhez és a műveletektől független elmélethez. Az elméleti eredmények, mint láttuk, nagyon jól felhasználhatók az ipari megvalósulások tervezésében és működésük értékelésében.

Az eredmények létrehozását csak egy nagyobb kutató team léte tette lehetővé, mely felölelte az elméleti, kísérleti és ipari bevezetési területeket. A team eredményeit a 4. táblázat mutatja be.

4. táblázat

Művelet	Adszorp. ioncsere szárítás égetés	Oldás felületi reakció	Kristá- lyosítás	Granulálás	Összes
vizsgált anyagok	5	6	20	34	65
ipari meg- valósítás	19	2	6	26	53
licence díj m Ft	17	4,17	3	15,4	39,57
publikáció 10 év	60	30	44	138	272
disszertáció	3	3	5	7	18



Eddigi munkánkhoz nagy segítséget kaptunk az OTKA és az OMFB pályázatoktól.

### Jelölések

$a(x,t)$	a transzformációs függvény paraméterei
$b(x,t)$	a transzformációs függvény paraméterei
$\tilde{A}$	normálási faktor
$B(x,t, )$	keletkezési függvény
$c$	szemcse koncentráció
$c'$	fluidum koncentráció
$c'_\infty$	egyensúlyi koncentráció
$D$	diffúziós állandó
$F_k$	készülék keresztmetszet
$g$	nehézségi gyorsulás
$K$	diffúzió keveredési tényező
$L$	szemcseméret
$L_m$	minimális szemcseméret
$\bar{L}$	átlagos szemcseméret
$L$	szemcseméret változási sebesség
$m,n$	th eloszlás hatványkitevője
$\hat{M}_i$	független eloszlás i. momentuma
$\hat{n}$	számosság sűrűség
$\hat{N}$	számosság eloszlás
$Re$	Reynolds szám
$S(x,t,\eta)$	átalakulási függvény
$t$	idő
$u$	szemcse sebesség
$u'$	fluidum sebesség
$u_{cs}$	csúszási sebesség
$v$	térfogat sűrűség
$V$	térfogat eloszlás
$W$	fajlagos kapacitás
$x$	helykoordináta
$z(x,t,\eta)$	transzformális függvény
$\beta, \beta_1, \beta_2$	anyagátadási tényező
$\mathcal{Z}(x,t,\eta)$	normált sűrűségfüggvény
$\hat{z}(z)$	független sűrűségfüggvény

$\tilde{f}(x, t, \eta)$	sűrűségfüggvény
$\Gamma(x, t, \eta)$	normált eloszlásfüggvény
$\hat{\Gamma}(z)$	független eloszlásfüggvény
$\tilde{\Gamma}(x, t, \eta)$	eloszlásfüggvény
$\Delta c$	hajtóerő
$\eta$	a folyamat jellemzője
$\eta_m$	a folyamat jellemzőjének minimális értéke
$\bar{\eta}$	a folyamat jellemzőjének átlagos értéke
$\dot{\eta}$	a folyamat jellemzőjének változási sebessége
$r$	viszkozitás
$\varrho_f$	a fluidum sűrűsége
$\varrho_s$	a szemcsés anyag sűrűsége
$\sigma$	szórás
$\hat{\sigma}$	a független eloszlás szórása
állandók:	$a_1, a_2, a_3, A_1, A_2, \hat{b}, C, C_1, C_2, h, j, k, k_1, k_2, \hat{k}, p, r, r_1, r_2, r_3, r_4, s, \beta_0, \Omega$

#### A legfontosabb publikációk és szabadalmak

##### Publikációk:

1. Ormós, Z., Pataki, K., Csukás, B.: Studies on Granulation in a Fluidized Bed, II–IV. Hung. J. Ind. Chem. II.: 1, 307–328 (1973); III.: 1, 463–474 (1973); IV.: 1, 475–492 (1973).
2. Ormós, Z., Csukás, B., Pataki, K.: Studies on Granulation in a Fluidized Bed, V., VI. Hung. J. Ind. Chem. V.: 3, 193–216 (1975); VI.: 3, 631–646 (1975).
3. Dencs, B., Ormós, Z.: Particle Formation from Solutions in Gas Fluidized Bed, I–IV., VI–VIII. Hung. J. Ind. Chem. I.: 6, 301–312 (1978); II.: 6, 313–322 (1978); III.: 6, 323–332 (1978); IV.: 6, 343–350 (1978); VI.: 11, 339–348 (1983); VII.: 11, 349–355 (1983); VIII.: 12, 209–217 (1984).
4. Ormós, Z.: Studies on Granulation in a Fluidized Bed, I., XI., XII. Hung. J. Ind. Chem. I.: 1, 207–228 (1973); XI.: 7, 153–164 (1979).
5. Ormós, Z., Pataki, K., Stefkó, B.: Studies on Granulation in a Fluidized Bed, IX., X. Hung. J. Ind. Chem. IX.: 7, 131–140 (1979); X.: 7, 141–152 (1979).
6. Ormós, Z., Machács, M., Pataki, K.: Studies on Granulation in a Fluidized Bed, XIV. Hung. J. Ind. Chem. 7, 341–351 (1979).
7. Ormós, Z., Pataki, K.: Studies on Granulation in a Fluidized Bed, VII., VIII., XIII. Hung. J. Ind. Chem. VII.: 7, 89–104 (1979); VIII.: 7, 105–116 (1979); XIII.: 7, 237–246 (1979).
8. Halász, S., Farkas, B.: Industrial Applicability of Intensive Crystallizers. Ind. Cryst. '81, North Holland, Amsterdam–New York–Oxford. 1982. p. 237.
9. Dencs, B., Ormós, Z.: Particle Formation from Solution in a Gas Fluidized Bed, I. Powder Technology 31, 85–91 (1982).
10. Dencs, B., Ormós, Z.: Particle Formation from Solution in a Gas Fluidized Bed, II. Powder Technology 31, 93–99 (1982).
11. Blickle, T., Szentmarjay, T.: Use of Dispersions Characteristics in Modelling of Grinding. Hung. J. Ind. Chem. 11, 13–19 (1983).

12. Dencs, B., Ormós, Z.: Attainment of Steady State of Product Particle Size Distribution During the Complete Evaporation of Solution in Fluidized Bed Drier. *Journal of Powder and Bulk Solids Technology* 7, 21–24 (1983).
13. Hajdu, R., Ormós, Z.: Studies on Granulation in a Fluidized Bed, XV., XVI. *Hung. J. Ind. Chem.* XV.: 12, 333–340 (1984); XVI.: 12, 425–430 (1984).
14. Halász Zs., Lakatos B.: Háromfázisú rendszerek alkalmazása kristályosításra. *Magyar Kémikusok Lapja*, XLI, 70, 382 (1986).
15. Horváth, E., Pataki, K., Ormós, Z.: Study of Rolling-Bed Granulation, I., III., V., VII. *Hung. J. Ind. Chem.* I.: 14, 365–375 (1986); III.: 15, 133–140 (1987); V.: 15, 259–270 (1987); VII.: 17, 121–130 (1989).
16. Pataki, K., Horváth, E., Ormós, Z.: Study of Rolling-Bed Granulation, II., IV., VI. *Hung. J. Ind. Chem.* II.: 15, 121–131 (1987); IV.: 15, 249–258 (1987); VI.: 15, 377–388 (1987).
17. Halász, S., Mullin, J. W.: Precipitation Studies in an Airg Slug Crystallize. *Cryst. Res. and Techn.* 22, (1), 43 (1987).
18. Halász, S., Mullin, J. W.: Precipitation Studies in from Colurum. *Cryst. Res. and Techn.* 22 (2), 193 (1987).
19. Hajdu, R., Ormós, Z.: Granulation in a Rotary Disk Fluidization Equipment. *Proc. 5th Conf. Appl. Chem. Unit Oper. Processes. Magyar Kémikusok Egyesülete (Hung. Chem. Society). Budapest, 1989.* 2. pp. 341–345.
20. Ormós, Z., Dencs, B., Hajdu, R.: Granulation in Continuously Operated Multicell Fluidized-Bed Spray Granulator. *Proc. 5th Conf. Appl. Chem. Unit Oper. Processes. Magyar Kémikusok Egyesülete (Hung. Chem. Society). Budapest, 1989.* 2. pp. 331–334.
21. Ormós, Z., Pataki, K., Hajdu, R.: Granulation Process in Fluidized-Bed Spray Granulator with Mechanical Stirrer. *Proc. 5th Conf. Appl. Chem. Unit Oper. Processes. Magyar Kémikusok Egyesülete (Hung. Chem. Society). Budapest, 1989.* 2. pp. 326–330.
22. Horváth, E., Pataki, K., Ormós, Z.: Study of Rolling Bed Spray Granulation. *Powder Technol.* 57, 95–105 (1989).
23. Dencs, B., Ormós, Z.: The Mathematical Model of Particle Formation from Solutions in a Gas Fluidized Bed. *Proceedings of the 5th Conference on Applied Chemistry Unit Operations and Processes, Balatonfüred, 1989.* 2. pp. 594–599.
24. Blickle, T., Pataki, K., Horváth, E.: A New Self-Preserving Distribution Function to Describe the Size Distribution of Granules. *Proc. 5th Conf. Appl. Chem. Unit Oper. Processes, 1989.* 2. pp. 306–312.
25. Blickle, T., Verdes, S.: Model of Batch Grinding. *Proc. 5th Conf. Appl. Chem. Unit Oper. Processes, 1989.* 2. pp. 470–476.
26. Blickle, T., Varsányi, B., Molnár, I., Halász, S.: Mathematical Modelling of Batch-Wise Crystal Growth. *Proc. 5th Conf. Appl. Chem. Unit Oper. Processes, 1989.* 2. pp. 476–481.
27. Dencs, B., Blickle, T.: The Mathematical Model of Particle Formation from Solution in a Gas Fluidized Bed. *Proc. 5th Conf. Appl. Chem. Unit Oper. Processes, 1989.* 2. pp. 594–599.
28. Halász, S., Molnár, I., Blickle, T., Kincses, K., Novák, B.: Effect of Hydrodynamics or Mass Transfer. *Proc. Ind. Cryst.*, 87, 10th Ind. Cryst., Bechyne, 1989. pp. 637–640.
29. Blickle, T., Lakatos, B.: Kinetic Model for Reaction of Aspartic Acid with Potassium Hydroxide in Solution. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 39 (1), 187–192 (1989).
30. Blickle, T., Lakatos, B.: Kinetic Model for Reaction of Aspartic Acid with Magnesium Carbonate in Solution. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 39 (1), 193–198 (1989).
31. Blickle, T., Lakatos, B.: Effect of Particle Size Distribution on the Liquid-solid Reaction Kinetics in Solutions. *Acta Chim. Hung.*, 127 (3), 396–401 (1990).
32. Molnár, I., Halász, S., Blickle, T.: Determination of Size-Dependent Crystal Growth Characteristics from Batch Experiments. *Chem. Eng. Sci.*, 45 (5), 1243–1251 (1990).
33. Szabó, I., Blickle, T., Újhidy, A., Jelinkó, R.: Kinetics of Aluminium Oxide Chlorination 1. Experiments and Evaluation of Results. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 292–298 (1991).
34. Szabó, I., Blickle, T., Újhidy, A., Jelinkó, R.: Kinetics of Aluminium Oxide Chlorination 2. Experiments and Evaluation of Results. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 292–303 (1991).
35. Blickle, T., Verdes, S., Mihálykó, Cs., Lakatos, B. G.: Characterization of Particle Disperse System by Distribution Functions. In: *Proc. of PARTECH' 92 Conference, Nürnberg*, pp. 215–227.

36. Szentmarjay, T., Szalay, A., Blickle, T.: Abrasion in a Mechanically Spouted Bed Dryer with Inert Particles. Proc. of Symp. Attrition and Wear in Powder Technology. Utrecht, 1992, Vol. 1, pp. 195–203.
37. Halász, S., Nakai, T.: Specially Grown Salt Crystals for Carrying Additives. Proc. of 7th Symp. Salt. 1992, Kyoto, Japan.
38. Szentmarjay, T., Szalay, A., Blickle, T.: Abrasion in a Mechanically Spouted Bed Dryer with Inert Particles. Powder Handling and Processing, 5, 2 (1993).
39. Halász, S., Bodor, B.: On the Morphological Stability of Vitamin C Crystals. Journal of Creptal Growth, 128, 1212 (1993).
40. Péterfiné Halász Zsuzsa: Gyakorlati kristályosítás. Jegyzet, Veszprémi Egyetem, 1993.

#### Szabadalmak:

1. MA-2430.  
Eljárás és berendezés granulátum folyamatos előállítására fluidizált rétegben.
2. MA-2801.  
Berendezés és üzemelés anyagok gejzírrendszerű érintkeztetésére, ill. szárítására.
3. MA-3062.  
Eljárás és berendezés teljes kristályosítási folyamat lefolytatására a termék szemcsefrakciójának befolyásolhatósága mellett.
4. MA-3117.  
Eljárás oldatok és/vagy szuszpenziók szárazanyag-tartalmának granulátum formájában történő kinyerésére gázzal fluidizált rétegben, valamint berendezés az eljárás fogatosítására.
5. 1764/83.  
Eljárás kalciumfoszfát előállítására.
6. 708/86.  
Berendezés és eljárás anyagok fluidizációs érintkeztetésére.
7. 5662/87.  
Berendezés anyagok magas hőmérsékleten történő fluidizációs érintkeztetésére, főleg égetésére, ill. hőkezelésére.
8. 2957/88.  
Eljárás bórszilikát üvegek és börtartalmú mázak alapanyag-keverékeinek granulálására.
9. 2958/88.  
Készülék szemcsék gördülőréteges technológiával történő előállítására.
10. 4062/91.  
Eljárás kristályos kalcium-glükonát-monohidrát előállítására.
11. P-92/01070.  
Nyitott makropórusos kristály, eljárás és berendezés előállítására.

MŰSZAKI KÉMIA:  
A KUTATÁS-FEJLESZTÉS-(OKTATÁS) MOSTOHAGYERMEKE

VERESS GÁBOR

(Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság)

A magyar tudományos élet, gyerekeink, hazánk jövője érdekében, a tudományos eredmények gyakorlati alkalmazásának jelentősége miatt, a előadásom összefoglalásaként tisztelettel kérem az Akadémia Kémia Tudományok Osztályát, hogy bár a Kémiai Osztály jelentős szerepet tölt be a szerves kémiai és a fizikai kémiai kutatások területén, vállaljon jelentős szerepet az alkalmazott, az interdiszciplináris, a mérnöki (műszaki) és technológiai kémiai-vegyipari kutatások területén is, elősegítve ezzel a kutatás, fejlesztés és oktatás egységét, ezáltal hazánk gazdasági felemelkedését!

A fejlett országok, így különösen az USA és az Európai Közöség kutatás-fejlesztési tevékenységének irányításában egyértelművé vált a kutatás-fejlesztés-felsőoktatás nemzetgazdasági stratégiai szerepe és a tudományos eredmények minél gyorsabb piacra vitele érdekében a kutatás-fejlesztési tevékenységek irányításában a technológia-centrikus közelítés.

A fejlett országok kutatás-fejlesztési tevékenységeinek támogatási rendszerében mindenütt első helyen van az információtechnológia és telekommunikáció (mintegy 40%), ezt követi általában az energia (20-30%) és az ipari és anyagtechnológiák (10-15%), a környezetvédelem (mintegy 10%) és az élet-tudományok és -technológiák (10-15%). Ezt tükrözik az Európai Közöség "Fourth Framework Programme 1994—1998" adatai is.

A NATO a fentiek mellett előtérbe helyezi az interdiszciplináris, az alkalmazott és a műszaki tudományokat, különösen a matematika alkalmazásait és a korszerű informatikai eszközökkel történő oktatását.

Hazánk tudományos élete számára az előzőeken túl elgondolkoztató kell legyen az USA tudományos életének azon valósága, hogy nemcsak hogy igen erős, hatékony a Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM), azaz az Ipari és Alkalmazott Matematikai Társaság, hanem ennek éves konferenciáinak témái az ipari témák mellett a biotechnológia, az anyagtudományok, a mérés-technikák és a gazdasági, pénzügyi kérdések is!



Hazánkban az elmélet sok esetben igen messze van a gyakorlattól. Az iparunkban az alacsony feldolgozottsági fokú termékek vannak túlsúlyban. Ennek sok oka van, de az egyik feltétlenül az, hogy míg hazánkban az alapkutatás magas színvonalú, a korszerű technológiai kutatások erősen háttérben vannak. A gyógyszeriparban például a magas színvonalú szerves kémiai (alap)kutatások miatt sok szabadalmazott szintézis úttal, így hatóanyaggal dicsekedhetünk, de a technológiai, műszaki kémiai kutatások háttérbe szorulása miatt piacképes kiszerelt termékünk alig van!

A fentiek alapján a magyar tudományos élet, hazánk jövője érdekében a tudományos eredmények gyakorlati alkalmazásának jelentősége miatt tisztelettel kérem az alábbiakat a Kémiai Tudományok Osztályától!

Bár a Kémiai Osztály a kémia (különösen a szerves és a fizikai kémia) területén kiváló tudományszervező tevékenységet végez, a jövőben a tudományirányításban vegyék figyelembe a korszerű K&F irányítás technológiai-centrikus jellegét!

Bár a Kémiai Osztály gondosan értékelté a négy akadémiai kutatóintézet munkáját, mérje fel, értékelje az összes kémiai-vegyésszérmnöki kutató-fejlesztő intézet munkáját, együttműködve az államigazgatással és az AV Rt.-vel!

Bár a kémiai kutatások színvonala általában megfelelő, a Kémiai Osztály segítse elő a K&F tevékenységek területén is a minőségbiztosítás elterjesztését!

Bár sok kutatási tevékenységet jól támogat az OTKA, a Kémiai Osztály az alkalmazott kutatások területén kezdeményezzen OTKA--KMÚFA--(esetleg FEFA) közös (cél)pályázatok kiírását!

Bár a Kémiai Osztály részt vesz az ország tudományszervezésében, vállaljon aktív, meghatározó szerepet az

- iparpolitika, technológiai politika,
- innovációs politika,
- tudománypolitika

kormányzati anyagok társadalmi vitájában, az akcióprogramok kidolgozásában!

A Kémiai Osztály a bizottsági, munkabizottsági rendszerének a kialakításánál vegye figyelembe a mérnöki, technológiai tudományágak jelentős, a tudományirányítás szempontjából meghatározó szerepét is!

Bár a Kémiai Osztály a kémikus kutatók érdekeit jól képviseli, a vegyész-mérnöki, műszaki kémiai, bio(kémiai)-mérnöki stb. kutató-fejlesztők érdekképviselését is vállalja el, ugyanis e területnek nincs valódi szervezete, kamarája! (Ez idáig ezt a szerepet az MTESZ, az MMK sem vállalta fel!)

Bár a kémia területén elszórtan vannak sikeres alkalmazások, a Kémiai Osztály hatékonyan segítse elő

- az informatika, a mesterséges intelligencia,
- az interdiszciplináris ismeretek, különösen az ismeretelmélet, a logika, a rendszerelmélet, a jelelmélet, az irányításelmélet, a vezetéselmélet és a minőségelmélet,
- a matematika, a metrológia, a modellelmélet széles körű alkalmazását!

Bár itt csak a kémiával kapcsolatos kérdéseket hangsúlyoztam, kérem, hogy az itt elhangzottakat ne csak a Kémiai Osztályra, hanem a Magyar Tudományos Akadémia egészére értelmezzék, és segítsék elő a KUTATÁS és a FEJLESZTÉS EGYSÉGÉT!

Bár rendkívül érdekes és értékes előadások igazolták ezen az ülésen a kémiai kutatások számtalan gyakorlati eredményét, a hozzászólásom rövideje miatt kérem még azt is, hogy az itt elhangzottak mellett foglalkozzon a Kémiai Osztály azzal is, hogy az ELMÉLET és GYAKORLAT kérdéskörében számtalan egyéb, itt fel sem merült kérdés is még megoldatlan!

## ELŐADÁS

### ÉLELMISZERFEHÉRJE KONCENTRÁTUMOK ÉS IZOLÁTUMOK TECHNOFUNKCIONÁLIS SAJÁTSÁGAI ÉS TECHNOLÓGIAI JELENTŐSÉGÜK\*

LÁSZTITY RADOMIR, TÖMÖSKÜZI SÁNDOR, BAJKAI TIBOR

(BME Biokémiai és Élelmiszertechológiai Tanszék)

Érkezett: 1993. május 20-án

#### Bevezetés, általános megfontolások

A világ gyorsan növekvő népességének élelmezési gondjai ma már a különböző összefoglaló tanulmányok, hivatalos jelentések és népszerű tudományos művek révén általánosan ismertek. A megoldásra váró kérdések közül kétségtelenül a megfelelő mennyiségű és minőségű fehérjével történő ellátás az egyik leglényegesebb. A világ egészét vizsgálva szakértők becslése szerint /1/ legalább 500 millió ember fehérjeellátása olyan alacsony szintű, hogy az a szervezet ellenállóképességének csökkenésével, a testi és sokszor szellemi fejlődésének elmaradásával jár együtt. A kívánatos optimumhoz viszonyítva a világ népességének nagyobb hányadánál nem biztosított a megfelelő fehérjeellátás.

Így például az egyik legrosszabbul táplálkozó kontinensen, Afrikában a lakosság 25%-a állandóan éheznek. A napi kalóriaszükségletnek csak 85-90%-át kapja meg, a fehérjeszükségletnek pedig csupán 40-60%-át. A kalóriaelfogyasztás 90-94%-a növényi és csak 6-10%-a állati eredetű.

A fehérjeellátás problémáit elemző szakemberek jelentős része úgy véli, hogy az emberiség kielégítő szintű fehérjeellátása csak úgy biztosítható, ha a jelenlegi fehérjeforrások mellett új fehérjeforrásokat is felhasználnak akár közvetlen, akár közvetett úton az emberiség táplálására. Ezen tanulmány keretében a jelenlegi helyzetből kiindulva elemezzük a potenciális fehérjeforrások felhasználási formáit és az azokkal szemben támasztott technológiai követelményeket.

---

\*Az MTA Élelmiszertudományi Komplex Bizottság Fehérjekémiai Munkabizottsága előadóiülésén elhangzott előadás (Budapest, 1993. május 18-án).

Az igények kielégítését célzó erőfeszítések lényegében két irányúak:

- a fehérjetermelés (akár hagyományos, akár új fehérjeforrásokról van szó) mennyiségi növelése,

- a megtermelt fehérje minél hatékonyabb felhasználása (mind táplálkozási, mind gazdaságossági szempontból).

Ha azt a kérdést tesszük fel, hogy elég hatékonyan használjuk-e fel a világon jelenleg megtermelt fehérjét, akkor minden esetben felvetődik az állatifehérje-termelés és -fogyasztás kérdése, amellyel kapcsolatban a következő észrevételeket fogalmazták meg:

- A táplálóanyagok rossz hasznosulása miatt 1 g állati fehérje előállításához átlagosan 8 g takarmányfehérje szükséges.

- Az állati eredetű fehérjetermelés igen drága, előállítási költségei a növényi fehérje előállítási költségeinek 5-10-szeresét teszik ki.

- A fehérjetermelés a feldolgozás és a fogyasztás folyamatában bekövetkező veszteség eléri a 30%-ot.

- Az állati fehérjék mellett, mindenképp a húsfogyasztás növekvő trendje miatt, az élelmiszerekben természetesen a fehérjékkel együtt jelen levő lipidek fogyasztása is nemkívánatos mértékben nő. Ily módon az energiafogyasztás is növekszik, ami káros az egészségre.

A felsorolt hátrányok kiküszöbölésében három megoldási lehetőség látszik a legmegfelelőbbnek:

- a feldolgozás és fogyasztás során fellépő veszteségek csökkentése,

- az állatifehérje-előállítás költségeinek csökkentése,

- a növényi fehérjék nagyobb hányadának közvetlen táplálkozási felhasználása.

Előbbiek közül a közvetlenül élelmezésre használt növényi fehérjehányad növelése ígéri a legtöbb eredményt mind a fehérjeellátás mennyiségi gondjainak megoldása, mind a gazdaságosság szempontjából. A különböző növényi fehérjék közül a gabonafehérjék, olajosmagvak, valamint egyes hüvelyesek fehérjei azok, amelyek a leginkább számításba jöhetnek. Ezek a növényi nyersanyagok nagy arányban tartalmaznak fehérjét, és a fehérjék esszenciális aminosavtartalma viszonylag közel áll az emberi szervezet igényeihez. A fehérjék viszonylag jól oldódnak, kinyerésük, fehérjekoncentrátumok és izolátumok előállítása aránylag jól megoldható. Utóbbiak a felhasználás szempontjából számos gyakorlati előnnyel rendelkeznek:

- fehérjetartalmuk nagy, így jól használhatók fel fehérjedúsításra vagy nagy fehérjetartalmú, új termékek előállítására,



-- a fehérjetartalom pontosan beállítható, egyenletes minőségben biztosítható,

-- a koncentrátum tárolása, szállítása általában könnyebben oldható meg, mint a kisebb fehérjetartalmú nyersanyagoké,

-- a koncentrátum előállításánál mód van egyes zavaró, esetleg ártalmas komponensek (pl. enzim-inhibitor stb.) eltávolítására vagy hatástalanítására.

### **A fehérjekészítmények funkcionális sajátosságai**

Az élelmiszertudománnyal foglalkozó számára a fehérje nemcsak a legfontosabb tápanyag, hanem egy olyan komponense az élelmiszereknek, amely alapvetően befolyásolhatja az élelmiszer fizikai és szenzorikus sajátosságait, és megszabhatja a szükséges feldolgozás módját, az egész technológiai folyamatot. Ami a technofunkcionális sajátságok definícióját illeti, a legáltalánosabb El Pour /2/ megfogalmazása: "az élelmiszer, illetve az élelmiszer-adalékanyag mindazon sajátosságai -- a táplálkozástani értéken kívül --, amelyek befolyásolják az élelmiszer használati értékét". A definíció másik megközelítése kapcsolatban van a különböző növényi és állati eredetű fehérjekészítmények szélesedő felhasználásával az élelmiszeripar különböző ágaiban. A fehérjekészítmények egyre nagyobb változatossága, sajátosságaik sokfélesége ugyanis szükségessé teszi nemcsak tulajdonságaik pontos megismerését, hanem egyben azon technológiai műveletek, illetve paraméterek ismeretét is, amelyek lehetővé teszik, hogy a funkcionális sajátságok megfelelően érvényesüljenek a konkrét élelmiszeripari termékben. Előbbiek alapján a technofunkcionális sajátságok közé a fehérjék azon jellemzői tartoznak, amelyekben adalékanyagként szerepelnek mind a feldolgozási folyamat, mind a tárolás és fagyasztás során.

A technofunkcionális sajátságok csoportosítása különbözőképpen történhet. Az 1. és 2. táblázatban két szokásos variánst mutatunk be. Az első egy sor, technológiai szempontból fontos résztulajdonságot sorol fel, míg a másik inkább adott fizikai kémiai jellemzőkre épülő tulajdonságcsoportokat emel ki. Mindkét táblázat alapján azonban világos, hogy végső soron a tulajdonságok kialakításában a fehérjék fizikai kémiai sajátosságai, továbbá -- mint minden élelmiszernél -- a készítmény organoleptikus sajátosságai játsszák a fő szerepet. A továbbiakban ezen tanulmány keretében nem térünk ki a fehérjekészítmények szenzorikus sajátosságaira -- annál is inkább, mivel az esetleges kedvezőtlen sajátságok, a keserű peptidek kivételével, a fehérjekészítmé-



### 1. táblázat

Fehérjekészítmények tipikus technofunkciós tulajdonságai

	Tulajdonság	Hatás	Élelmiszerrendszer
1.	Hidratáció, vízabszorpció, vízkötés	Vízkötés hidrogénhidakkal	Hús, húskészítmények, pékáruk
2.	Oldhatóság	A fehérjék oldhatósága	Italok
3.	Viszkózitás	Konyvasodás, vízkötés (immobilizáció)	Levesek, szószok, öntetek
4.	Gélesedés	Fehérje mátrix képzés	Húsok, túró, sajtok, pékáruk
5.	Emulziós tulajdonságok	Emulzióképzés és -stabilitás	Krémek, öntetek, húskészítmények, levesek, sütemények, bébiételek
6.	Habtulajdonságok	Stabil filmek képzése, gázok immobilizációja	Sütemény habok
7.	Kohezivitás, adhezivitás	Fehérje mint adhezív anyag	Húsok, húskészítmények, pékáruk stb.
8.	Elaszticitás	Hidrofób kötés, S-S kötés gélekben	Húsok, pékáruk
9.	Zsírkötés	Szabad zsírok kötése	Húskészítmények, sütemények
10.	Aromakötés	Adszorpció, abszorpció	Minden élelmiszer
11.	Fázisfordulás melegítésre	Pl.: denaturáció	Húskészítmények

### 2. táblázat

Élelmiszeriparilag fontos fehérjék technofunkcionális tulajdonságainak osztályozása

Fő tulajdonság	Specifikus funkcionális jellemző
Érzékszervi	Szín, aroma, illat, állag
Hidratáció	Oldhatóság, diszperzibilitás, vízabszorpció, vízvisszatartó képesség, duzzadás, viszkózitás, gélképzés, téstaképzés, zsírkötés
Texturizálhatóság	Szálhúzás, extrudálhatóság, plaszticitás stb.
Felületi tulajdonságok	Emulziós tulajdonságok (emulzió aktivitás és stabilitás, emulzió kapacitás), habtulajdonságok (levegőztetés, verés, habaktivitás és -stabilitás, fehérje-lipid filmképzés)

nyekben előforduló kísérő anyagokkal kapcsolatosak —, hanem alapvetően az 1. táblázatban foglalt csoportosítás szerint adunk áttekintést.

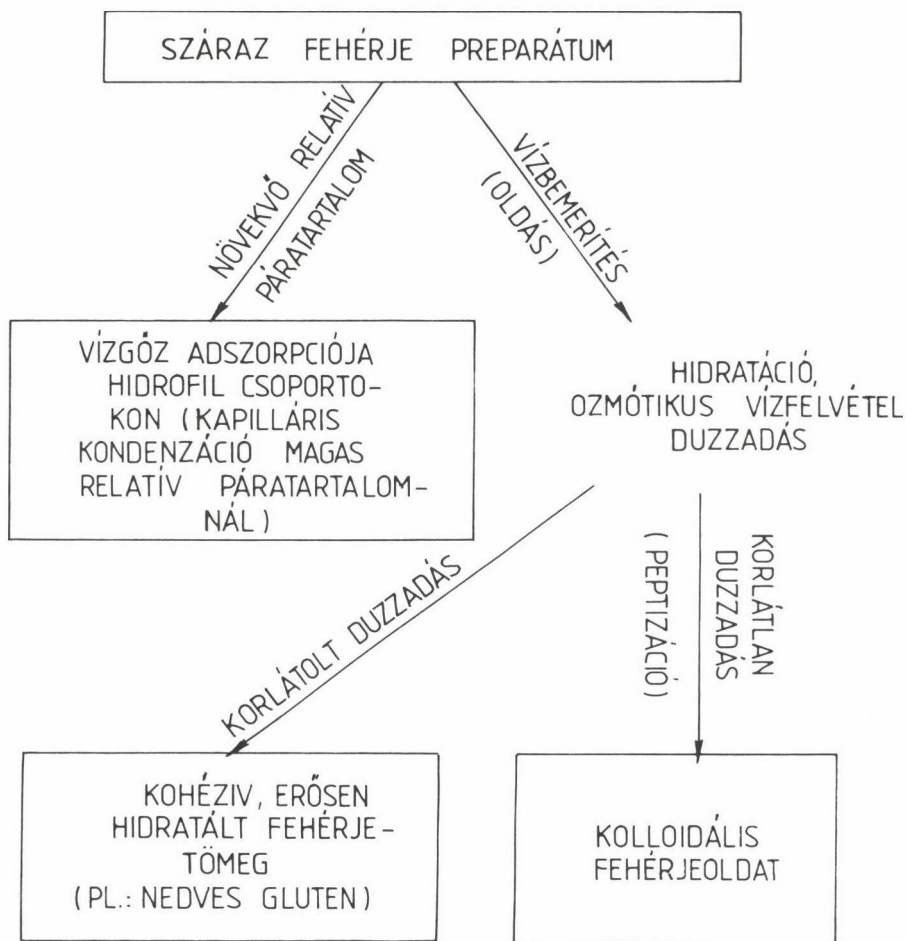
Elöljáróban általánosságban megjegyezzük, hogy a természetes eredetű fehérjék sajátságait a genetikusan kódolt aminosav-összetétel, illetve pontosabban aminosav-szekvencia határozza meg. Ez befolyásolja a molekula méreteit, konformációját, a töltések mennyiségét, minőségét és eloszlását a molekulán belül, a másodlagos intra- és intermolekuláris kötések minőségét és eloszlását, beleértve az esetleges negyedleges szerkezetet. Úgy tűnik, hogy a fehérjék technológiai sajátságait illetően az első közelítő becslést a fehérjemolekulák konformációja alapján tehetjük meg.

Mint ismeretes, a fehérjék harmadlagos szerkezetének két alapvető típusa lehetséges: a globuláris és az aszimmetrikus fibrilláris, illetve lamelláris szerkezet. A globuláris molekulák általában kisebb molekulatömegűek, viszonylag tömör szerkezetűek, jelentős helikális strukturális domáinekkal, gyakori a poláris csoportok felületi elhelyezkedése és hidrofób jellegű magok kialakulása. Előbbiek folytán legtöbbször könnyebben oldhatók, jól hidratálhatók. A fibrilláris (lamelláris) molekulák kisebb oldhatóságuk és nagyobb, sokszor flexibilisebb molekulájuk folytán alkalmasabbak felületi hártyák, gélek, texturátumok kialakítására. Meg kell jegyezni azonban, hogy a különböző molekuláris kölcsönhatások a fehérjék és más élelmiszer komponensek között a tényleges hatásokat jelentősen módosíthatják. Ezekről későbbi fejezetekben adunk rövid áttekintést.

### Hidratációs sajátságok

Az élelmiszerek többsége hidratált szilárd rendszernek tekinthető, amelynek fizikai-kémiai sajátságai, beleértve a fehérjéket és más komponenseket is, egyrészt a víz mennyiségével, másrészt a víz aktivitásával vannak szoros összefüggésben. Emellett a legtöbb fehérjekészítmény száraz por vagy granulátum formájában kerül felhasználásra előzetes vagy gyártás közbeni hidratálás után. Így érthető, hogy a fehérjék hidratációs, rehidratációs viszonyai nagy gyakorlati jelentőségűek.

Az élelmiszeriparban használatos fehérjék mindig rendelkeznek poláris csoportokkal. A száraz fehérje poláris csoportjai a levegő relatív páratartalmától függően kölcsönhatásba lépnek a vízmolekulákkal, és monomolekulás vízréteg alakul ki rajtuk. Magasabb relatív páratartalomnál több molekularéteges vízburok alakulhat ki, majd a fehérjekészítmény kolloid struktúrájától függően a kapillárisokban víz kondenzálódhat (lásd 1. ábra). Ha a fehérjét



1. ábra

folyékony vízbe (vizes oldatba) merítjük, további vízfelvétel következhet be ozmotikus vízfelvétel és duzzadás révén. Ennek mértéke többszörösen meghaladhatja a gázfázisból történő vízmegkötést. A fehérjemolekulák szerkezetétől és kolloid sajátságaitól függően a duzzadás lehet korlátolt, és így egy duzzadt kohezív, nagy víztartalmú massa (pép) keletkezik, vagy korlátlan, amikor is fokozatosan kolloid oldat szől alakul ki. Hogy melyik típusú vízfelvételre és duzzadásra van szükség, azt a konkrét élelmiszeripari termék szabja meg. Természetesen az, hogy egy adott fehérjekészítmény milyen mennyiségben és milyen módon köti meg a vizet, nagymértékben függ a rend-

szerben jelen levő egyéb komponensektől, a feldolgozás módjától és paramétereitől, mint pl. a pH, hőmérséklet stb.

Egy sor környezeti tényező, mint pl. a fehérjekoncentráció, pH, hőmérséklet, idő, ionerősség és más komponensek jelenléte befolyásolja mind a fehérje--fehérje, mind a fehérje--víz kölcsönhatásokat és ezen keresztül a fehérjekészítmények technológiai sajátosságait. Az összes vízabszorpció növekszik a fehérjekoncentráció növekedésével. A pH változások ugyancsak befolyásolják a fehérjék vízkötő képességét. Ez arra vezethető vissza, hogy megváltoznak az ionizációs viszonyok és ennek következtében a fehérjemolekula töltése, ami viszont a fehérje--víz kölcsönhatást befolyásolja. Az izoelektromos ponton általában legerősebb a fehérje--fehérje kölcsönhatás, a legtömörebb szerkezetű fehérjemolekulák a legkisebb vízmennyiség lekötésére képesek és legkisebb a duzzadásuk. A vízkötés legtöbbször csökken a hőmérséklet emelkedésével, mivel a kötésben szerephez jutó hidrogénkötések gyengülnek. Melegítéskor denaturáció és aggregáció is bekövetkezhet, ami csökkentheti a szabad fehérje felületet és a víz megkötődési lehetőségeit a szabad poláros csoportokon. A melegítés ugyanakkor előnyös lehet abban az esetben, ha száraz fehérjekészítményt kívánunk rehidratálni. Ez gyorsíthatja a fehérjeszerkezet kibomlását, fellazulását, a duzzadást és ezen keresztül a vízfelvételt. A rendszerben jelen levő ionok mennyisége és minősége szignifikánsan befolyásolhatja a vízmegkötést, a duzzadást és az oldhatóságot. Kis ionerősség mellett általában a fehérjék hidratációja megnő. Nagyobb sókoncentrációnál a víz--ion kölcsönhatás túlkompenzálhatja a fehérje--víz kölcsönhatást, és a fehérje hidratációjának mértéke csökkenhet.

### **Oldhatóság**

A fehérjekészítmények oldhatóságára vonatkozó adatok a technológus számára rendkívül értékesek. Ezek már a fehérjeextrakció, a tisztítás és a kicsapás során is meghatározzák a műveletek optimális paramétereit. Az oldhatósági viszonyok alapján megítélhető egy sor, az alkalmazási lehetőségekkel összefüggő kérdés. Így például fehérjetartalmú italok készítéséhez csak jól oldódó fehérjekészítmények használhatók fel. Még inkább fontos a jó és gyors oldhatóság, ha az előbbieket instant készítmények formájában kívánjuk forgalomba hozni. A jó emulgeálóképesség és a jó habképzés egyik fontos feltétele az oldhatóság.

Maga az oldhatóság az adott fehérje molekuláris jellemzőin túl egy sor egyéb paraméternek is függvénye. Mivel az élelmiszeripari gyakorlatban csak-



nem kizárólag vizes közegben dolgozunk, valamennyi, a víz--fehérje kölcsönhatást befolyásoló tényező, amelyeket az előzőekben említettünk, befolyásolja az oldhatóságot. Gyakorlati szempontból a hőmérséklet, a pH és az ionerősség a legjelentősebb a számba jövő tényezők közül.

### Viszkozitás

Folyékony fázisú fehérjetartalmú élelmiszereknél (pl. italok, levesek, mártások, krémek stb.) a viszkozitás (konzisztencia) a fontos technofunkcionális sajátságok közé tartozik. Jelentőségét nemcsak a kész élelmiszer minőségével kapcsolatos követelmények adják meg, hanem egy sor technológiai, műveleti probléma is. A rendszer folyási sajátságainak ismerete nélkül nem oldható meg optimálisan például a szállítás csőrendszerekben, a keverés, a melegítés vagy a hűtés, a porlasztva szárítás stb., azaz olyan műveletek, amelyek anyag és/vagy hőátadással kapcsolatosak. Megemlíthetjük még, hogy a rendszer viszkozitása fontos szerepet játszhat egyes emulziók vagy habok stabilizálásában is.

A fehérjék viszkozitást befolyásoló hatása sok tényezőtől függ. Mind elméleti, mind gyakorlati szempontból fontos a fehérjemolekula szerkezete (konformációja) és a viszkozitás közötti kapcsolat ismerete. Ez teszi lehetővé a hatások előre becslését és közelítő számítását is. A globuláris fehérjék viszkozitása viszonylag kisebb és — ami lényeges — a koncentrációval csak lassan emelkedik. Közelítő számításokra az Einstein-egyenlet alkalmazható:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\phi),$$

ahol  $\eta$  — az oldat viszkozitása,

$\eta_0$  — az oldószer viszkozitása,

$\phi$  — az oldott globuláris fehérje térfogataránya.

Fibrilláris fehérjék esetében az oldat viszkozitása gyorsan növekszik a koncentrációval. Közelítő számításokra a Staudingertől származó alábbi egyenlet alkalmazható:

$$\eta = P\eta_0^n,$$

ahol  $\eta$  — az oldat viszkozitása,

$P$  — polimerizációs fok (molekulatömeg),

$\eta_0$  — az oldószer viszkozitása,

$n$  — a fehérje jellegétől függő konstans.



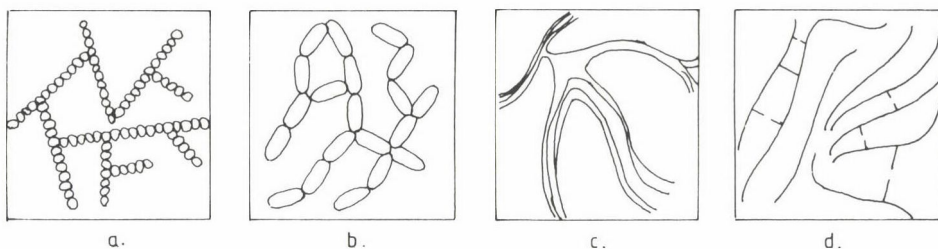
Globuláris fehérjék esetében a pontos számítások egyik fontos feltétele a fehérjemolekula méretének (átmérő vagy ellipszoid esetén tengelyméretek) ismerete. Ezek összefüggnek a molekulatömeggel, a molekulaalakkal (aszimmetria mértéke), az elektromos töltéssel, a hidratációval (a fehérjéhez kapcsolódó és együtt mozgó hidratburokkal). Nyilvánvaló a környezeti hőmérséklet, a töltésviszonyokat befolyásoló pH, valamint az ionerősség hatása is, mely utóbbiak mind a molekulaalakot, mind a méretet befolyásolhatják. Szélsőséges esetben (nagyobb mértékű denaturáció) a globuláris molekula kigombolyodása nagymértékű viszkozitásnövekedést is okozhat.

Mindkét fehérjemolekula típus esetében nagy szerephez juthatnak a molekuláris kölcsönhatások, amelyek fehérje—fehérje (pl. többféle fehérjéből álló rendszer) vagy fehérje és egyéb komponensek (főleg poláros lipid vagy töltéssel rendelkező poliszacharidok) között lépnek fel. Méréstechnikai szempontból fontos már itt megjegyezni, hogy a fehérjeoldatok zöme nem newtoni folyadékként viselkedik, és legtöbbször csak a teljes folyásgörbével jellemezhető.

### Gélképzés

A gélképzés egy sor élelmiszer szempontjából jelentős folyamat, amely megadja a késztermék jellegzetes reológiai sajátosságait. Ebbe a kategóriába sorolhatók olyan élelmiszerek, mint egyes tejipari termékek (sajtok, túró, savanyú tejkészítmények), fehérje (zselatin) alapú gélek, egyes hús- és halipari termékek, tészták, texturált fehérjekészítmények stb. A fehérjék gélképzése nemcsak a kváziszilárd viszkoelasztikus gélek előállításában játszik szerepet, de fontos a vízmegkötés mértékének növelésében, folyadékok sűrítésében, heterogén szilárd darabos rendszerek összekötésében (pl. vágható, szeletelhető élelmiszer előállítása), szilárd diszperziós fázisú emulziók és habok előállításánál.

Mint ismeretes, a gélek olyan kolloid rendszerek, amelyek minimálisan két fázisból állnak, rendezett szilárd fázisú térhatású vázzal rendelkeznek, folyékony fázisuk immobilizált állapotban van és mechanikailag kváziszilárdak. A gélképzésnek két jellemző útja ismeretes: 1. gélkeletkezés oldatból a fehérjemolekulák kölcsönhatása és térhálós váz kialakulása útján; 2. száraz fehérjemasszából (xerogélből) annak hidratációja és duzzadása révén. Bár a globuláris fehérjemolekulák töményebb oldatából is képződhet gél (lásd 2. ábra), a fibrilláris fehérjék erősebb géleket alakítanak ki és kisebb koncentráció szükséges a gélképzéshez. Hogy a gyakorlatban melyik fehérjetípus-



2. ábra

sal dolgoznak, az az adott termék tervezett összetételétől és jellegétől, valamint gazdaságossági tényezőktől is függ. Fontos szerep jut az adott élelmiszer előállításánál (fogyasztásánál) alkalmazható kezelések paramétereinek. Ha hőkezelés szükséges (pl. főzés) a technológia során, megfelelő lehet a hőhatás során bekövetkező gélképzés, és követelmény a gél stabilitása ilyen feltételek mellett. Más esetekben az oldat hűtéskor vagy termikus kezelés nélkül bekövetkező gélesedés lehet a követelmény.

Az adott rendszerben képződő gélek sajátosságainak előrebecslése igényli a rendszerben lezajló kölcsönhatások molekuláris szintű ismeretét. Bár — különösen több fehérjéből és egyéb komponensből álló rendszerek esetében — előbbiek ismerete még korántsem teljes, mégis néhány általános szabály, illetve megfigyelés tehető.

A globuláris fehérjék, mint említettük, csak nagyobb koncentrációban képeznek géleket, amelyek viszonylag kevésbé szilárdak. Ezt a molekulák közötti kölcsönhatások limitált számára vezetik vissza. Így általában elfogadott nézet, hogy célszerű a globuláris molekulákat denaturálni, és így a gélképzéshez szükséges kölcsönhatások, illetve a térháló kialakítása gyorsabban megy végbe. Ezt a nézetet támasztja alá az a jelenség, hogy egyes globuláris fehérjéket előzetesen denaturálva azok melegítés nélkül is gél képeznek (natív állapotban csak hőkezelés után). Megfigyelték azt is, hogy egyes fehérjéknél a diszulfid kötések részleges (vagy teljes) elbontása segíti a gélképzést (a fellazított szerkezet folytán).

A gélképzés során egyensúly alakul ki a fehérje--fehérje és a fehérje--víz kölcsönhatás között (ellenkező esetben vagy oldatba megy a fehérje, vagy nem hidratálódik, duzzad és nem alakul ki a jellegzetes kétfázisú rendszer).

A fehérje--fehérje kölcsönhatást, illetve annak erősségét a kialakuló -- fehérjékben jellegzetes -- másodlagos kötések rendszere szabja meg. Ezek (diszulfid kötések, ionos, poláros, illetve hidrofób kölcsönhatások, hidro-

génhíd kötések) lehetőségét az adott molekulák hozzáférhető oldalláncai, azok jellege és eloszlása határozza meg. A töltéssel rendelkező csoportoknál természetesen a pH befolyásolja azok számát és töltését a disszociációs viszonyok változása folytán.

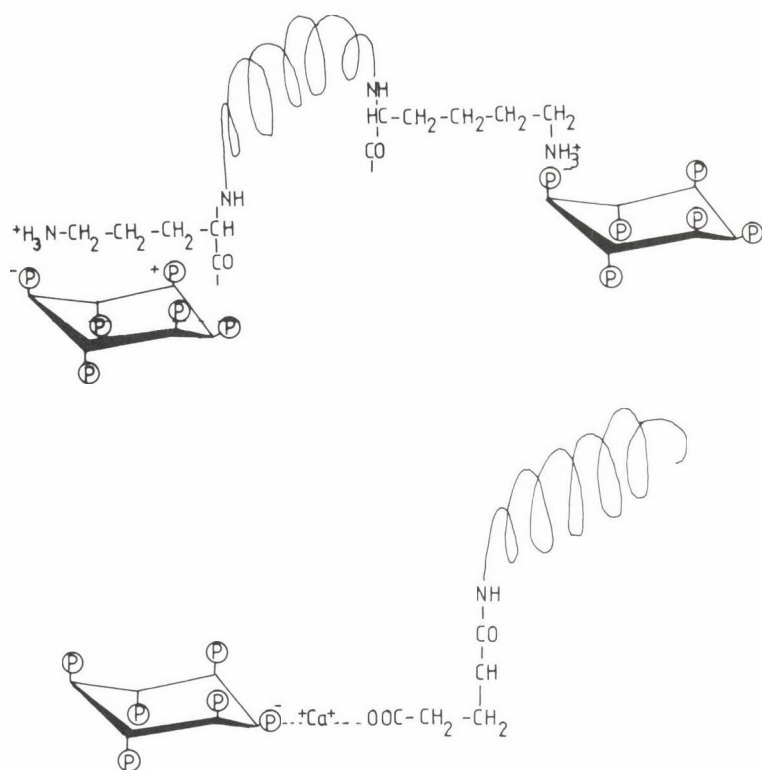
A disszociáció és a globuláris molekula kigombolyodása általában növeli a kölcsönhatások lehetőségét; ez különösen vonatkozik a hidrofób csoportokra. Vizes közegben ez kedvez a fehérje--fehérje kölcsönhatásoknak. A nagyobb molekulatömegű és aránylag több hidrofób oldalláncú aminosavat tartalmazó fehérjék hőhatásra szilárd stabil géleket képeznek. A hidrogénkötések segítségével kialakuló gélek általában hőhatásra gyengülnek, mivel a hidrogénkötések erőssége csökken a hőmérséklet emelkedésével. A denaturálás szabaddá tehet eddig árnyékolt tiolcsoportokat, amelyek kedvező sztérikus feltételek és redox viszonyok mellett új diszulfid kötések alakítanak ki a molekulák között. Megfigyelték, hogy nagyszámú intermolekuláris diszulfidkötés kialakulása erősíti a gél és növeli termostabilitását. Érdekes az előbbiekkal kapcsolatban megemlíteni, hogy Nakai és társai /3/ bizonyos korrelációt mutattak ki a hőkoaguláció (HC), a tiolcsoportok száma (SH) és a felületi hidrofobicitás ( $S_e$ ) között:

$$HC = -2,495 SH + 0,009 S_e.$$

Bibkov és társai /4/ szintén azt találták, hogy az egyes globulinok gélképző képessége összefüggésbe hozható a Tanford és Bigelow szerint számított átlagos effektív hidrofobicitással.

Több fehérjéből álló rendszerek gélképzésének jellemzésével kapcsolatban világítottak rá fehérjék (és poliszacharidok) termodinamikai kompatibilitásának kérdésére. A fogalom azzal kapcsolatos, hogy ternér A fehérje--B fehérje--víz rendszerekben bizonyos hőmérsékleti, összetételi paraméterek mellett két (vagy több) fázisra történő szétválás figyelhető meg. Poljakov és társai /5/ tizenhét ilyen ternér rendszert vizsgálva tizenhat esetben találtak olyan feltételeket, amelyek mellett ez a szétválás bekövetkezett oly módon, hogy egy-egy fázisban az egyik fehérje koncentrációja túlsúlyba került. Ezek alapján úgy vélik, hogy a termodinamikai inkompatibilitás általános jelenség, és csak ritkán fordul elő teljes elegyíthetőség.

A nem fehérje komponensek közül a poliszacharidok és lipidek jelenléte a leggyakoribb az élelmiszer-rendszerekben. A gélképződést befolyásoló kölcsönhatások között a tapasztalatok szerint az ionok töltéssel rendelkező poliszacharidok (pl. alginátok, pektinek), illetve a poláros (töltéssel ren-



3. ábra

delkező) lipidek jelenléte említhető meg. Így például nagy szilárdságú termotabil gélek állíthatók elő zselatin--alginát keverékekből. Érdekességgént említhetjük meg, hogy egyes esetekben kis molekulatömegű komponensek (mint kétértékű ionok, fitát stb.) is elősegítik a gélképzést, hidat létesítve egyébként nem kölcsönható fehérjék vagy fehérje--szénhidrát között (lásd 3. ábra).

Általában technológiai szempontból valamilyen szilárd gélstruktúrájú élelmiszer előállítása három műveletkombinációt igényel:

-- többkomponensű fehérjét tartalmazó folyékony, illetve kvázifolyadék rendszer kialakítása (ez lehet valódi oldat, kolloid oldat vagy folyékony diszperziós közegű diszperz rendszer),

-- az előbbi rendszer formázása,

-- a megfelelő alakú rendszer folyadék fázisának a gél alakba hozása, a késztermék megfelelő formaállandóságának és reológiai sajátságainak biztosítása.



## Emulziós sajátságok

Számos élelmiszer (tej, tejszín, fagylalt, vaj, ömlesztett sajt, majonéz, nagy zsírtartalmú húsipari termékek stb.) tekinthető emulziónak, amelyekben a stabilitást fehérjék biztosítják. Mint ismeretes, az emulziók két, nem elegyedő vagy csak részben egymásban oldódó folyadékból (az élelmiszeriparban ezek víz és olaj--zsír) álló kolloid rendszerek. Stabilitásuk feltétele általában egy harmadik komponens, az emulgeátor jelenléte, amely a határfelületen megfelelő mechanikai szilárdságú réteget képez. A fehérjék mint amfipatikus molekulák csökkentik a határfelületi feszültséget (ami előnyös az emulzió képződése szempontjából), és kedvező esetben a molekulák kölcsönhatása révén összefüggő, megfelelő szilárdságú határfelületi réteget képeznek. Általában stabilizáló tényezőként szerepel a diszperziós közeg nagyobb viszkozitása. Mint ismeretes, a fehérjék sajátságai, lehetséges kölcsönhatásai nagymértékben függenek az aminosav oldalláncok minőségétől és eloszlásától. Ezzel kapcsolatban az utóbbi időben nagy figyelmet fordítanak a fehérjék felületi hidrofobicitásának kérdésére, beleértve a hidrofobicitás és az emulziós sajátságok közötti kapcsolatokat. Kato és Nakai /6/ 28 különféle fehérjét vizsgálva viszonylag jó korrelációt talált a felületi hidrofobicitás és a fehérjék emulziós aktivitása között. Voutsinas és társai /7/ ugyancsak azt találták, hogy a fehérjék emulziós tulajdonságai jól előrejelezhetők kizárólag a hidrofobicitási adatok alapján, de nem az oldhatóság alapján. Ami a stabilizáló hatást illeti, a szerzők többsége úgy véli, hogy ez esetben mind a hidrofobicitás, mind az oldhatóság szerephez jut.

Tanulmányozva az emulzióképződés, illetve az emulzióstabilitás mechanizmusát, megállapítható, hogy az oldatban levő fehérjemolekulának diffundálnia kell először az olajos fázis határfelületére, amikor a molekula kellő térbeli közelségbe került hidrofób csoportjai kölcsönhatásba léphetnek az olajos fázissal. Ennek következtében ezek a csoportok orientálódnak a határfelületen, a rendszer szabadentalpiája csökken, és a fehérjemolekula maradék része is fokozatosan, spontán adszorbeálódik. Ezen folyamat közben a fehérjemolekulák jelentős mértékben szétterülnek, nyitottabbá válik szerkezetük és kellő tér jelenléte esetében monomolekulás réteg alakulhat ki. Ha a globuláris fehérje nagyon stabilis szerkezettel rendelkezik, akkor nem lehet jó emulgeáló ágens. Ilyen esetben a szerkezet előzetes fellazítása (pl. diszulfid kötések részleges elbontása) segíthet.



A legjobb emulzióstabilitás akkor érhető el, ha a határfelületi réteg elég vastag, jól hidratált és töltéssel is rendelkezik. A határréteg mechanikai szilárdsága szempontjából fontos a fehérjemolekulák egymás közötti kölcsönhatásának erőssége is.

### Habtulajdonságok

Egy sor élelmiszeripari termék kolloidikai szempontból habnak tekinthető (pl. tejszínhab, egyes édesipari termékek stb.). A gázfázis általában levegő (esetleg szén-dioxid, nitrogén-oxid), míg a folyékony (esetleg szilárd) fázis vizes oldat, amely fehérjét tartalmaz. Hasonlóan az emulziókhoz, a stabilis hab képződésének feltétele a fehérjék adszorbeálódása és stabil határfelületi réteg kialakulása. Így érthető, hogy a fehérje oldhatósága (teljes vagy részleges) feltétele a habképzésnek, továbbá az is, hogy a felületi rétegbe kerülő molekulák között kellő erősségű kölcsönhatás lépjen fel. Hasonlóan az emulzióképzéshez, ez esetben is kedvező korrelációt találtak a habképző sajátosságok és a fehérjék felületi hidrofobicitása között /3, 8/. Bár az oldható fehérjék szerepe elsődleges, megjegyzendő, hogy a nem oldódó, de hidratálódó (diszpergálódó) fehérjék főleg a habstabilitásban jutnak szerephez a folyékony fázis viszkozitásának növelése révén. Sók jelenléte ugyancsak befolyásolhatja a habképződés, illetve stabilitás folyamatát. Általában a nátriumsók csökkentik, míg a kalciumsók növelik a habstabilitást. Utóbbiban feltételezhetően szerepet játszhat a fehérjék karboxilcsoportjai közötti kalciumhidak kialakulása. Vízzoldható cukrok jelenléte a habképzést nehezíti, viszont kedvező a stabilitás szempontjából, többek között a folyékony fázis viszkozitásának növelése folytán.

A lipidek és főleg a kis molekulatömegű felületaktív anyagok gátolják a habképződést.

Ami a habok destabilizációs folyamatát illeti, abban a legfontosabb szerepe a folyékony fázis gravitáció hatására történő mozgásának, a gázdifúzióknak, a kisebb átmérőjű buborékokból a nagyobb felé és a határfelületi réteg mechanikai károsodásának van.

### Kohezivitás, elaszticitás

A fehérjék azon tulajdonsága, hogy az élelmiszer egyéb komponenseivel kölcsönhatásba lépve olyan térhálós rendszert alakítanak ki, amely képes valamennyi komponens immobilizálására és egy kvázi-szilárd komplex rendszer

létrehozására, sok esetben nagy technológiai jelentőségű. Ez a helyzet például a töltelékes húсарuknál, a sajtoknál, hús analógoknál. A töltelékes húсарuknál a denaturálódott húsfehérjék (miozin) tartják össze az egész rendszert és teszik lehetővé például vágható, szeletelhető termékek előállítását.

Kissé bonyolultabb, de hasonló helyzet áll elő azon húsipari termékek-nél, amelyeknél nem húsfehérjék (esetleg poliszacharidok is) kerülnek a rendszerbe, ahol a jó minőségű termék előállításának feltétele a kölcsönhatások megfelelő rendszerének kialakítása.

Végül megemlítjük, hogy a tésztaelőállításban és a tésztás készítmények gyártásában is a fehérjeváz kialakítása, annak szerkezete és sajátságai kulcsfontosságúak a termékek minősége szempontjából.

### **Zsír (olaj) megkötés**

A zsír (olaj) megkötőképességet elsősorban egyes húsipari termékek előállításánál tekintik fontos jellemzőnek (pl. nem húsfehérje adagclása töltelékes árukhoz). Ez nemcsak a termék fizikai (főzési) sajátságait javítja, hanem kedvező az aromakialakítás szempontjából is. A zsír (olaj) megkötés az emulzióképződésen túl leggyakrabban egyszerű mechanikai immobilizálás a fehérjetartalmú vizes kvázi-szilárd fázisban. Kinsella /9/ összefoglaló tanulmányában megjegyzi, hogy egyes szerzők jó korrelációt találtak a zsírkötő képesség és a fehérjék sűrűsége között.

### **Aromaanyag-kötő képesség**

Az egyes élelmiszerek aromáját (illatát) adó illó vegyületek illékonyságuk folytán kijutnak a környező légtérbe és illékonyságuk, illetve adszorpciójuk mértékétől függően megoszlanak a gázfázis és a szilárd (folyékony) fázis között. Fordított eset is lehetséges, amikor az élelmiszerbe hatolhatnak a környező gázfázis komponensei. A fehérjék szempontjából a leglényegesebb kérdés az, hogy mennyire adszorbeálják (vagy abszorbeálják) az aromakomponenseket. Általános megfigyelés, hogy fehérjeizolátumok adagolása csökkenti a "head space" technikával kimutatható aromaanyagok mennyiségét. Ami az aromakomponensek fehérjékhez kötődésének mechanizmusát illeti, az alkoholok, ketonok és egyéb poláris vegyületek legtöbbször hidrogénkötésekkel kapcsolódnak. A kis molekulatömegű aromakomponensek jelentős része azonban hidrofób kölcsönhatás révén kötődik meg. Kovalens kötések kialakulása is lehet-

séges, de ez ritka. Így például ketonok és aldehidek irreverzibilisen kapcsolódhatnak szabad aminocsoportokhoz, aminok pedig a karboxilcsoportokhoz. A kötődés természetesen csak akkor jön létre, ha annak szterikus feltételei megvannak, vagyis a kötő csoportok hozzáférhetők. Ebből a szempontból a leglényegesebb az aminosav-összetétel és a molekulakonformáció.

Fehérje--fehérje kölcsönhatás csökkenti az aromakomponensek megkötődését. A víz a poláris vegyületek megkötését segíti, az apolárosokét alig befolyásolja. Oldatokban a pH és a sókoncentráció hatással van a kötődésre. Általában a szerkezetlázító hatások elősegítik az aromaanyagok kötődését. Összefoglalva, az aromaanyag retencióban három tényező játszik fontos szerepet:

- a rendszer vízáktivitása,
- az aromakomponensek jellege és illékonyága,
- a fehérjrendszer sajátosságai.

### **Texturálhatóság, fázisváltozások a hődenaturálódáskor**

Számos élelmiszer szerkezetét (textúráját, vázát) fehérjék képezik, amelyek már az élő eredeti nyersanyagban megvannak (pl. hús), vagy a feldolgozás során alakítják ki azokat (pl. sajt, tészta, egyes húsipari töltelékes áruk, szimulált hús stb.). A fehérjék azon sajátossága, hogy belőlük milyen rendezett szerkezetek (szálak, filmek, lemezek, térhálós váz stb.) alakíthatók ki, igen jelentősek több termék előállításánál is. Az eljárást, amelynek segítségével az "amorfi" fehérjéből rendezett struktúrák alakíthatók ki, a nemzetközi irodalom texturizálásnak ("texturization") nevezi. Az eljárás különböző változatai között a legismertebbek a következők: termikus koaguláció, filmképzés, szálasítás (hús analógok), termoplasztikus extrúzió és fagyasztva texturizálás.

Az első négy eljárás jól ismert, így röviden csak a fagyasztva texturizálással foglalkozunk. Az utóbbi években ez az eljárás fokozott figyelmet kapott. Lényege, hogy a fehérjeoldatból (szuszpenzióból) fagyasztás közben alakítanak ki szálas szerkezetet. A fagyasztás folyamatát úgy kell folytatni, hogy a jégkristályok meghatározott módon növekedjenek a vizes oldatban. Ha anizotróp módon hűtjük a rendszert, akkor a kristályok csak az egyik oldalon kezdenek kialakulni és keresztirányban növekednek, fokozatosan hosszabbodó tűk formájában. Az eutektikus pont felett csak a víz fagy ki, és így a jég által kiszorított folyadék egyre koncentráltabb lesz. Végül a kristályok közötti térben kvázi-szilárd difformált tömény fehérjeoldat ala-

kul ki. Ha ezután a jeget kiolvasztják, visszamarad a fehérjeváz, amely még stabilizálható hőkezeléssel, amely a vázat denaturálva annak nagyobb szilárdságot ad.

A fehérjék hődenaturálódása jól ismert jelenség, amelyet a gyakorlat felhasználhat megfelelő szerkezet, illetve fizikai sajátságok elérése szempontjából. A denaturálódás során fellépő szerkezeti változások (amelyek lényege egy lazább, nyíltabb konformáció) lényegesen befolyásolhatják a fehérjék egyéb funkcionális sajátságait. A kívánt technológiai cél elérése a változások kinetikájának és termodinamikailag lehetséges közbelső struktúráinak részletesebb ismeretét igényli.

### **A technofunkcionális sajátságok mérésének módszertani kérdései**

A fehérjék technofunkcionális sajátságainak mérésére szolgáló módszerek általában három csoportba oszthatók:

- az egyedi technofunkcionális sajátságok mérése,
- modellrendszerekkel végzett kísérletek,
- félüzemi termékgyártás segítségével történő vizsgálat.

Ezek közül a legegyszerűbbek és leggyakrabban alkalmazottak azok a módszerek, amelyek az egyedi sajátságok (vízfelvevő képesség, zsírkötő képesség, habtulajdonságok, emulziós sajátságok, gélképzés stb.) meghatározását szolgálják. Az ilyen mérések jelentős hátránya, hogy sok esetben nehéz kvantitatív összefüggést találni az egyedi sajátságok és a késztermék tulajdonságai, minősége között. A modellrendszerekkel végzett kísérletek már több információt adhatnak és legtöbbször a félüzemi termékgyártás. Ez utóbbi azonban a legidőigényesebb és legköltségesebb, így nem véletlen, hogy viszonylag ritkábban alkalmazzák és általában a gyártmányfejlesztési eljárás befejező szakaszában. A továbbiakban az egyes résztulajdonságok mérései eljárásait tekintjük át.

### **Hidratációs sajátságok**

A használható módszerek négy csoportra oszthatók /10, 11/:

– Az egyensúlyi relatív páratartalom (nedvességtartalom)-mérési eljárás az adszorbeált vizet méri adott vízáktivitás mellett. Az eljárás jól alkalmazható fehérje porok higroszkopicitásának mérésére, a csomósodás elkerülésének céljából. Egyes esetekben a higroszkópos terméknel az oldhatóság erős csökkenése is tapasztalható hosszabb tárolás után.



— A duzzadás mérési eljárás különböző egyszerű berendezésekben beosztással ellátott kapilláriscsőbe helyezi a fehérjét, majd szűrőfelületen keresztül érintkezteti a vízzel. Az elnyelt víz mennyisége közvetlenül leolvasható. Így számítható a tömegegységre vonatkoztatott vízfelvétel és annak a sebessége is.

— Vízfelesleggel dolgozó eljáráskor a fehérjét nagyobb mennyiségű vízbe juttatják, amelynek egy részét a fehérje fel tudja venni. Szűrés (enyhe centrifugálás) után mérhető a szilárd fázis tömegnövekedése. Természetesen ez a módszer nem vagy alig oldódó fehérjéknél alkalmazható. Utóbbi esetben az oldódás folytán korrekciós faktorok alkalmazandók.

Víztelítési eljárás, amely azt a vízmennyiséget határozza meg, amely éppen a fehérje maximális vízkötőképességét jelenti.

### **Oldhatóság**

A különböző gyakorlati eljárások azonos alapelven nyugszanak. A fehérjemintát diszpergálják vízben (pufferben, sóoldatban stb.), beállítják a pH-t, hőmérsékletet, majd adott ideig keverik a rendszert. Centrifugálás után a szupernatáns nitrogén (fehérje) tartalmát mérik, és azt hasonlítják össze a fehérjekészítmény fehérjetartalmával. Szokásos a kapott adatokat NSI (Nitrogen Solubility Index) jelzéssel megadni. Gyakorlati szempontból fontos az oldhatóság pH-függvényének ismerete. Ezt szokás "protein solubility profile" (PSP) néven is emlegetni.

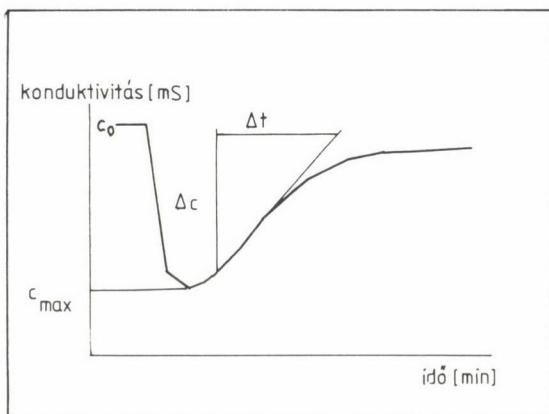
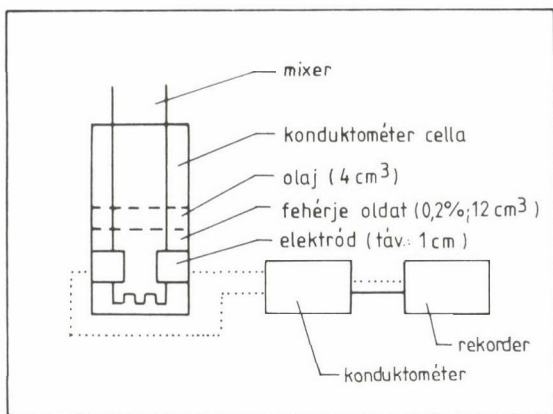
### **Viszkozitás**

A legkülönbözőbb viszkoziméterek használhatók erre a célra, az egyszerű kapilláris viszkoziméterektől a jól felszerelt, automatizált, komputerizált rotációs viszkoziméterekig. Mivel a fehérjeoldatokra a nem-newtoni viselkedés a jellemző, a pontos jellemzéshez a teljes folyásgörbe felvételére van szükség. Egyéb esetekben csak meghatározott nyíróerőhöz tartozó látszólagos viszkozitás mérhető.

### **Emulziós sajátosságok**

Az alkalmazott mérésimódszerek során leggyakrabban víz--olaj emulziót állítanak elő a vizsgálni kívánt fehérje jelenlétében mechanikai hatás révén. Szükség esetén a víz--olaj--fehérje rendszerbe más komponensek (pl. sók)





$$ESI = c_0 \times \Delta t / \Delta c \quad [\text{min}]$$

$$EAI = c_{\text{max}} - c_0$$

4. ábra

is bevezethető. Az emulzióképző kapacitás meghatározására kétféle eljárás szokásos. Az egyszerűbb módszernél kevés olajjal kezdeti emulziót állítanak elő, majd újabb olajadagolás történik addig, amíg már az olaj nem emulgeálható teljesen, és külön olajos fázis nem jelenik meg. A másik lehetőség eleve olajfelesleg adagolása a rendszerbe, majd emulzióképzés után az olajos fázis elválasztása és mennyiségi meghatározása.

Az emulzióstabilitás vizsgálata végső soron hosszabb tárolást és megfigyelést jelent. Az emulzió szétválás meggyorsítása érdekében gyakori a melegítés vagy centrifugálás alkalmazása. A változások követésére a turbiditásmérés alkalmas, de újabban konduktometriás megfigyelésekkel is kísérletez-

nek, mivel a rendszer állapotával együtt a vezetőképesség is változik (4. ábra).

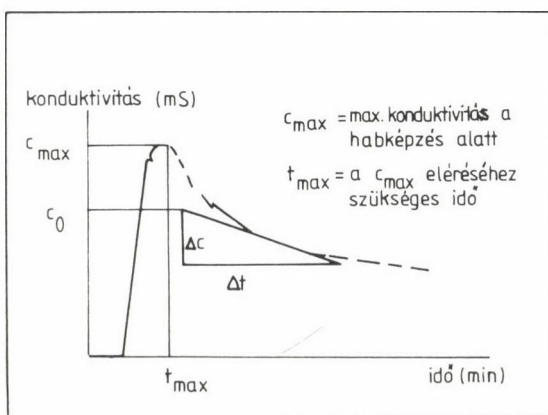
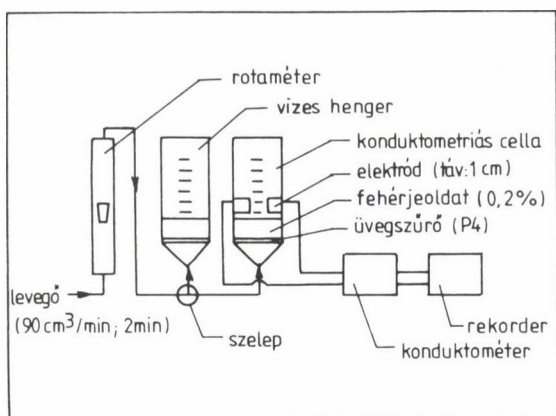
A mérések kvantitatív összehasonlíthatósága szempontjából kritikus pont maga az emulziókészítés az alkalmazott készülékek sokasága miatt. Kísérletek történtek ezek harmonizálására, illetve olyan berendezések konstruálására, amelyek a mechanikai munkabefektetés nagyságát közvetlenül mérik, s így több-kevésbé azonos jellegű emulziót állítanak elő /12/.

Elméleti szempontból vizsgálva az emulgeáló sajátságok kérdését, a teljes kép nyeréséhez szükséges lenne a diszpergált részecskék méretének, eloszlásának mérése és a felületi fehérjemennyiség meghatározása is. A részecskeméret mérési technikája ismert, ez lehet pl. mikroszkópia, fényszórás, centrifugás ülepités, coulter counter készülék. Ami a felületi fehérje mennyiségét illeti, ez bonyolultabb eljárás. Szét kell választani az olajcseppeket, kimosni a nem (vagy lazán) kötött fehérjét, majd a kötött fehérjét lehet meghatározni. Az eredmény általában milligrammos mennyiség a hatarfelület négyzetméterére számolva.

### Habtulajdonságok

A habtulajdonságok mérési módszereivel foglalkozó összefoglaló tanulmányok /13, 14, 15/ három habképzési eljárást említenek: habfelverést, habképzést, habképzést oldatok rázása útján és végül gázbuborékoltatás útján történő habelőállítás. Az alkalmazott koncentrációk széles körben változhatnak. A legkisebbek (0,1-2,0%) a gázbuborékoltatásos eljárásnál, a legnagyobbak (3-40%) a habverős módszernél. Hasonlóan az emulziókészítéshez, itt is nehezíti az eredmények kvantitatív összehasonlítását az eltérő feltételek melletti habkészítés. Ez problémát jelenthet a laboratóriumi és az ipari eljárások összehasonlításánál is. Így érthető az a törekvés, hogy valamilyen standardizált eljárással (nyíróerő, energiabefektetés, koncentrációk stb.) végezzék az összehasonlításokat.

A habzókéesség mérésére a maximális habtérfogat használatos a leggyakrabban (volumetrikus eljárás). Ezt kiegészítheti a hab reológiai sajátságainak, ultrastruktúrájának vizsgálata is. A habstabilitás vizsgálatánál is a térfogat időbeni változásának követése a domináló módszer (volumetrikus módszer). Egyéb jellemzők lehetnek a különváló folyadékfázis mennyisége, a folyadékfázis különválásának kezdeti időpontja stb. Új irányzat kezdetét jelenti a habtulajdonságok követése konduktometriás módszerrel (5. ábra). Kato és munkatársai /16/ jó korrelációról számoltak be a konduktometriás



$$FAI > c_{\max} / t_{\max} \quad [mS/min]$$

$$FSI > c_0 * \Delta t / \Delta c \quad [min]$$

5. ábra

görbék elemzése alapján egyes jellemző görbe paraméterek és a habstabilitás között. Saját összehasonlító vizsgálataink az általuk javasolt eljárást nem találták elég jól alkalmazhatónak, különösen a volumetrikus adatokkal történő összehasonlítás vonatkozásában.

### Egyéb funkcionális vizsgálatok

Az eddig nem említettek közül az olajkötőképességet a vízfeltevő képességhez hasonlóan szokták vizsgálni. A fehérjepreparátumot elkeverik az olaj-

jal, majd centrifugálás után vagy a szabadon maradt olajmennyiséget mérik, vagy a fehérjefázis tömeggyarapodását.

Az aromamegkötés és a texturálhatóság standardizált mérésére nem alakultak ki szélesebb körben alkalmazott módszerek. Legtöbbször modellkísérletekre van szükség és azt követően érzékszervi vagy "head space" technikára, illetve reológiai vagy mikroszkópos vizsgálatra. Ezek részleteinek ismertetése meghaladja ezen tanulmány kereteit.

## Összefoglalás

A fehérjekészítmények (koncentrátumok, izolátumok) funkcionális tulajdonságairól, a készítmények élelmiszeripari felhasználhatóságát befolyásoló főbb tényezőkről adnak összefoglalást a szerzők.

Tárgyalják a funkcionális sajátságok (oldhatóság, vízkötő képesség, zsírabSORPCIÓ, emulziós és habsajátságok, gélesedés, texturizálhatóság) mérésére szolgáló módszereket, hangsúlyozva az alkalmazott eljárások szabványosításának, egységesítésének szükségességét.

## Summary

A review about functional properties and main factors influencing the application of protein preparations (concentrates and isolates) in food industry is given.

The methods of the determination of functional properties (solubility, water absorption, fat absorption, emulsifying and foaming properties, gelation, texturization) are discussed and the need of standardization of methods used is stressed out.

## Irodalom

1. Food and Nutrition Strategy in National Development. Ninth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Nutrition, FAO. Roma, 1976.
2. El Pour, A.: Protein functionality in foods. In: Cherry, J. P. (ed.), ACS Symp. Series 147, Washington D.C. 1981, 177.
3. Nakai, S., Lilhan, E., Hayakawa, S.: Contribution of protein hydrophobicity to its functionality. *Nahrung*, 30, 327 (1986).
4. Bikbov, T. M., Grinberg, V. Ja., Grinberg, N. V., Varfolomeyeva, E. P., Likhodeivskaya, I. B.: Thermotropic gelation of proteins. *Nahrung*, 30, 369 (1986).
5. Poljakov, V. I., Popelli, I. A., Grinberg, V. Ja., Tolstoguzov, V. B.: Thermodynamic compatibility of proteins in aqueous medium. *Nahrung*, 30, 365 (1986).
6. Kato, A., Nakai, S.: Hydrophobicity determined by a fluorescence probe method and its correlation with surface properties of proteins. *Biochim. Biophys. Acta*, 13, 624 (1980).
7. Voutsinas, L. P., Cheung, E., Nakai, S.: Relationship of hydrophobicity to emulsifying properties of heat denatured proteins. *J. Food. Sci.* 48, 26 (1983).
8. Mitchell, J. R.: Foaming and emulsifying properties of proteins. In: Developments in Food Proteins-4. Hudson, B. J. F. (ed.), Elsevier, Appl. Sci. Publ., London, 1986, 291.
9. Kinsella, J. E.: Functional properties of proteins in foods: a survey. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* April, 1976, 219.

10. Hutton, C. W., Campbell, A. M.: Water and fat absorption. In: Protein Functionality in Foods. Cherry, J. P. (ed.), American Chemical Society, Washington D.C., 1981, 177.
11. Fennema, O. R.: Food Chemistry. Marcel Dekker, New York, 1985.
12. Thornberg, E., Lundh, S.: Functional characterization of protein stabilized emulsions: standard emulsifying procedure. J. Food Sci. 43, 1553 (1978).
13. Wanishen, R. C., Kinsella, E. J.: Foaming properties of proteins: evaluation of a column aeration apparatus using ovalbumin. J. Food Sci. 44, 1398 (1979).
14. Muschliolik, G., Schmandke, M.: Zur Herstellung und Charakterisierung von Lebensmittelschaumen aus Proteinrohstoffen. Nahrung, 28, 289 (1984).
15. Grassmann, B., Kroll, J., Cifuentes, S.: Determination of foaming properties of proteins. Nahrung, 31, 321 (1987).
16. Kato, A., Takabashi, A., Matsudomi, N., Kobayashi, K.: Determination of foaming properties by conductivity measurements. J. Food Sci. 48, 62 (1983).





## ELEKTRON HIDRATÁCIÓJÁNAK DINAMIKÁJA\*

KESZEI ERNŐ

(ELTE Fizikai Kémiai Tanszék, H-1518 Budapest 112, P.O.B. 32)

Érkezett: 1993. május 26-án

### Bevezetés

A hidratált elektron igazi "egzotikus molekula", már tíz évvel felfedezése előtt élénk vita folyt arról, hogy létezhet-e egyáltalán, és hogy szükség van-e feltételezésére a víz radiolízise során keletkező termékek értelmezéséhez /1–4/. Mindezen érdeklődés ellenére a hidratált elektron spektrumának felfedezése /5/ majdnem két évig észrevétlen maradt a kémikusok körében -- mivel a felfedező ügyes elektronikus volt, aki megoldotta a mikroszekundum időfelbontású detektálást, nem pedig kémikus. A hidratált elektron megnyugtató azonosítása és a kémikus köztudatba bevonulása végül 1963-ban történt /6, 7/.

Az ezt követő években a hidratált elektron intenzív kutatás tárgya volt, az eredmények hamarosan monográfiák formájában is megjelentek /8–11/. Több kísérlet is történt a 70-es évek végén és a 80-as évek elején a hidratált elektron keletkezése kinetikájának felderítésére, az alkoholokban lejátszódó solvatáció analógiáját is szem előtt tartva, mind elméleti /12–14/, mind kísérleti módszerekkel /15/. Az alkalmazott kísérleti technika, az impulzus radiolízis időfelbontása -- néhány pikoszekundum -- azonban csak annak kísérleti megállapítását és elméleti megjósolását tette lehetővé, hogy az elektron vízben 1–2 pikoszekundumnál nem hosszabb idő alatt hidratálódik.

Az elektronhidratáció kinetikájának kísérleti vizsgálatát végül a pikoszekundumnál kisebb időfelbontású, úgynevezett pump-and-probe impulzus-

---

\*Az MTA Fotokémiai és Reakciókinetikai MB, az MTA Sugárhatáskémiai MB és az MKE Sugárkémiai Szakosztálya együttes ülésén, 1992. december 2-án elhangzott előadás.

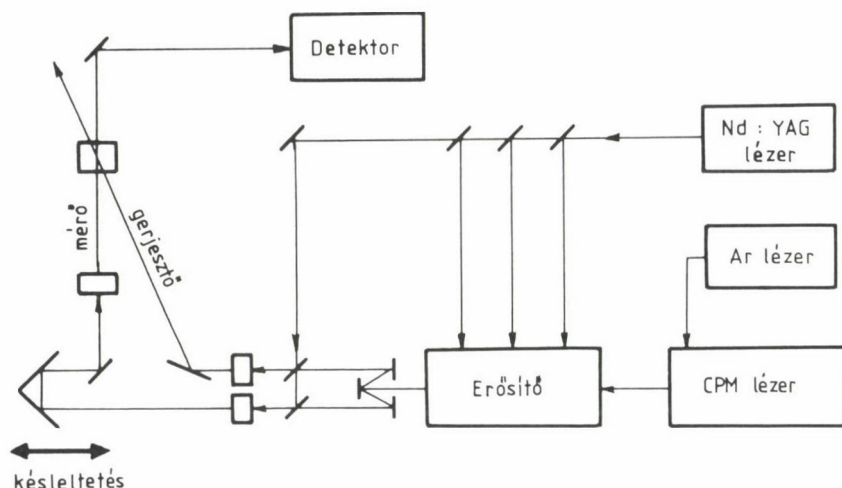
lézertechnika tette lehetővé /16/. (A pump-and-probe kifejezés magyarításának problémáit elkerülendő, a módszert a továbbiakban ultragyors lézerfotolízis néven említjük.) A módszer alkalmazásáról szóló legelső közlemények egyike /17/ már tudósít elektron hidratációjának vizsgálatáról, de a viszonylag kis időfelbontás ( $\sim 1$  ps) miatt ebben sincs szó a reakció részleteiről.

Az elektronhidratációra vonatkozó elméletek általában dielektrikumok kontinuum-modelljei alapján magyarázzák az elektron vízben történő solvatacióját is /18/. Véleményünk szerint a víz molekuláris tulajdonságai közül azok, amelyek jelentős szerepet játszanak az elektron hidratációjának dinamikájában (pl. az O--H kötés rezgései és több proton koordinált átugrása egyik vízmolekuláról a másikkra), nem mind jelentkezik a víz mint kontinuum dielektromos viselkedésében. Fontosabbnak tartjuk ezért a kvantumdinamikai szimulációk eredményeit összehasonlítani a legújabb kísérleti eredményekkel. Az első szimulációk modellrendszere még nem igazán tartalmazott elegendő számú olyan lehetőséget, amelynek az elektronhidratációban szerepe lehet. Ezeknek a kezdeti próbálkozásoknak az összefoglaló értékelése /19/ szerint a szimuláció eredményei nincsenek összhangban a kísérletekből levonható következtetésekkel. Az azóta végzett szimulációk vízmodellje flexibilis vízmolekulákat tartalmaz, dinamikája pedig nem korlátozódik adiabatikus energiaátadásokra.

A továbbiakban az ultragyors lézerfotolízissel nyert kísérleti eredményeket és a legújabb kvantumdinamikai szimulációs eredményeket tekintjük át és értékeljük.

### Víz ionizációja ultragyors lézer-fotolízissel

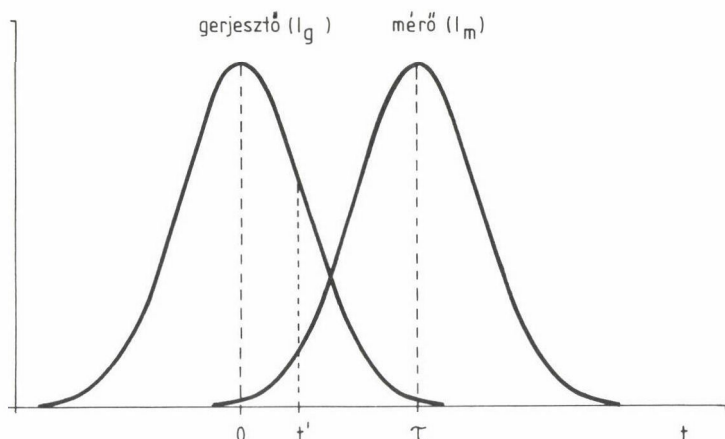
A Bell Laboratóriumban kifejlesztett ultragyors lézerfotolízis (pump-and-probe) módszerrel az első kísérletek egyike a víz fotolízise volt, amelyet 310 nm hullámhosszú, 1 ps-nál valamivel rövidebb időfelbontású impulzussal végeztek /17/. A kísérlet fő tanulsága az volt, hogy az elektronhidratáció részletei valószínűleg 0,3 ps vagy annál rövidebb időfelbontással látszanak. Hamarosan ezután Nikogosyan és munkatársai részletesen vizsgálták a víz kétfotonos UV lézer-fotolízisét Nd:YAG lézerrel, amelyből stimulált Raman-szórás és frekvencia-kétszerező KDP kristály használatával 266 és 316 nm között különböző frekvenciájú, kb. 20 ps szélességű impulzusokat nyertek /20/. E vizsgálatok egyértelműen bizonyították, hogy az alkalmazott nagy energiájú UV impulzusok kétfotonos mechanizmussal ionizálják a vizet.



1. ábra. A szubpikoszekundum időfelbontású ultragyors lézerfotolízis berendezés elvi vázlata. Az argonlézer által meghajtott CPM lézer (Colliding Pulse Mode-locked) jelét az erősítő festékoldat-sugaraiban az Nd:YAG lézer felerősíti. Az eközben időben kiszélesedő impulzust rácsok segítségével újra összenyomják, majd ismét egy erősítő fokozat következik. A gerjesztő sugárnyalábot ezután — esetleges frekvenciakétszerezést követően — a mintatartó küvettába bocsátják. A mérő sugárnyalábból általában fehér (ún. kontinuum) fényt állítanak elő valamely folyadékon átbocsátva, és optikai úthosszát egy mikrométercsavarral beállítva késleltetés után bocsátják a küvettába. A mérő sugárnyaláb a küvettán áthaladva jut a detektorba

Az ionizációs küszöb 310–330 nm között van, a reakció egyik főterméke a hidratált elektron, és a hidratált elektron jellemző spektrumának hullámhossztartományában (400–900 nm) más abszorbeáló reakciótermék nem detektálható.

A nyolcvanas évek elején az ultragyors lézerfotolízis időfelbontása megfelelően rövid volt már az elektron hidratációs kinetikája 100 fs időfelbontású részleteinek tanulmányozására. 1985 és 1992 között három laboratóriumban tanulmányozták az elektronhidratáció kinetikai részleteit /21--28/. Mielőtt e vizsgálatokat értékelnénk, áttekintjük röviden az ultragyors lézerfotolízis kísérleti módszerét. A kísérleti berendezés vázlatos rajza az 1. ábrán látható. A CPM (colliding pulse mode locked) festéklézer állítja elő a szubpikoszekundumos (félmagasságnál 30–100 fs szélességű) lézerimpulzusokat, amelyeket az erősítő az Nd:YAG lézerrel, az erősítő festékoldat-sugaraiknak telítése segítségével nagy energiájú impulzusokká alakít /21/. Az eközben kiszélesedett impulzust egy alkalmas pár rács az erősítő után ismét összenyomja, és célszerűen a két irányban szóródó sugárnyalábból két koherens sugarat állít elő /28/. Az egyik megfelelő hangolás után a víz ionizációjára használható. A másik belép egy — a Michelson-interferométerben is használta-



2. ábra. Az ultragyors lézerfotolízis (pump-and-probe módszer) során alkalmazott impulzusok időbeli elhelyezkedése. A gerjesztő és mérő impulzus között az időkülönbség (késleltetés)  $\tau$

tos — késleltetőbe, majd belőle folytonos spektrumú ún. kontinuum generálható, melynek segítségével mérhető az ionizált víz abszorbanáciája. Az abszorpciós spektrum diódanyalábbal detektálható, vagy az abszorbancia egy szűrővel kiválasztott hullámhosszon mérhető.

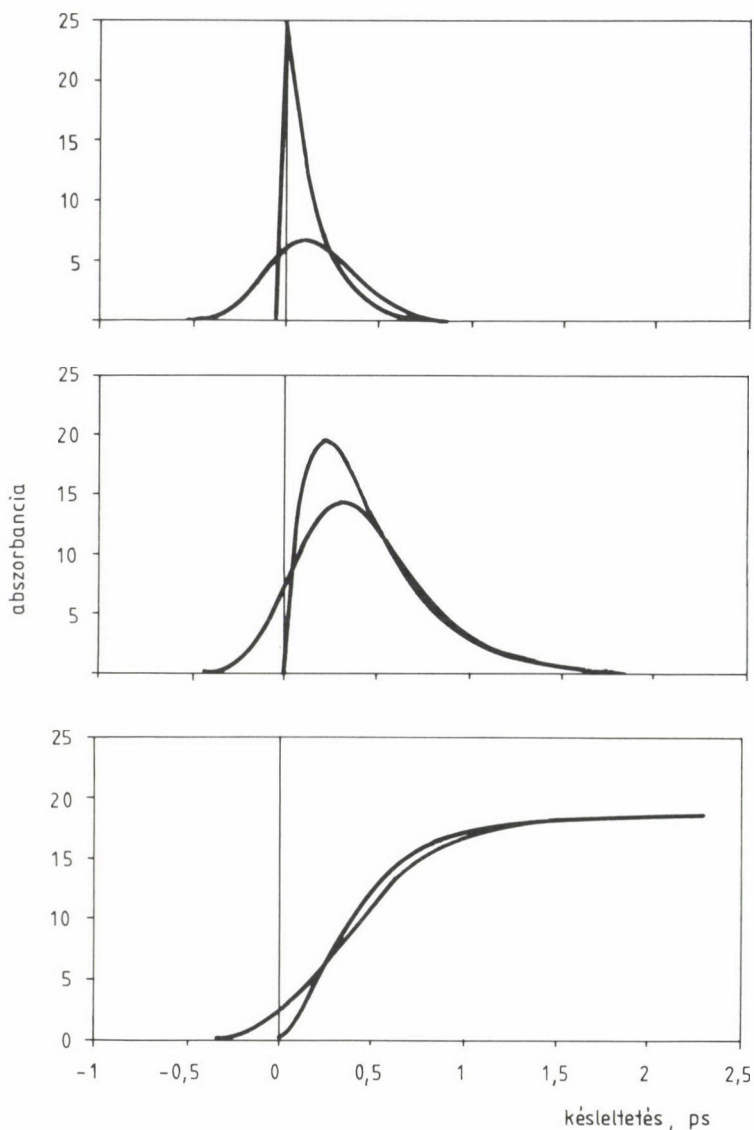
A fenti berendezéssel az időfelbontás úgy érhető el, hogy a késleltetést szabályozó kettős tükröt mozgatva, a gerjesztő (pump) és mérő (probe) impulzusok közötti időkülönbség változtatható. A pikoszekundumnál jóval kisebb időfelbontású detektáló elektronika ugyanis az impulzusok áthaladása során "érzett" abszorbanciát teljesen kiintegrálja. A 2. ábrán látható diagram jelelőléseit használva a berendezésben a gerjesztő és mérő impulzusok közt beállított  $\tau$  időkülönbség esetén a detektált abszorbancia az

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I_m(t' - \tau) \int_{-\infty}^{t'} I_g^n(t) f(t' - t) dt dt' \quad (1)$$

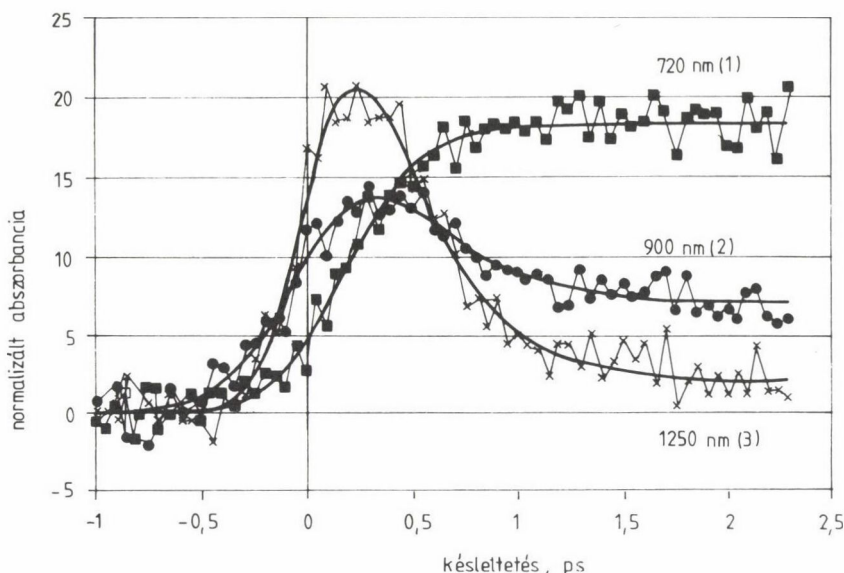
integrállal adható meg. A képletben  $I_m(t' - \tau)$  a  $t = \tau$  körül centrált mérőimpulzus intenzitása,  $I_g^n(t)$  a  $t = 0$  körül centrált gerjesztőimpulzus intenzitása az  $n$ -fotonos gerjesztésnek megfelelő hatványon,  $f(t' - t)$  pedig az abszorbancia értéke a  $t' - t$  időpillanatban, amely a Lambert–Beer törvény szerint

$$f(t' - t) = \sum_{i=1}^k [\epsilon_i c_i (t' - t) l] \quad (2)$$





3. ábra. A (3) egyenlet szerinti konvolúció következményeinek szemléltetése egy pillanatszerűen keletkező, majd lassan elbomló kiindulási anyag, egy köztitermék és egy végtermék koncentráció--idő függvényein. A zérus késleltetésnél induló görbe a pillanatnyi koncentráció az idő függvényében. A negatív késleltetésnél induló görbék az előbbieknél egy félmagasságban 300 fs szélességű effektív impulzussal (ez a gerjesztő és mérő impulzus korrelációja) konvolúcióval kapható eredményt mutatja a mérő impulzusnak a gerjesztőhöz viszonyított késleltetése függvényében. Az ultragyors lézerfotolízis során ez utóbbiak összege detektálható



4. ábra. Gauduel és munkatársai által ultragyors lézerfotolízissel mért kinetikai görbék /21/ három különböző hullámhosszon. A 720 nm-en mért görbét alapvetően végtermék-jellegűnek, a másik kettőt összetettnek (kiindulási anyagot, átmeneti- és végterméket egyaránt tartalmazó-nak) mondhatjuk. A vékony vonallal összekötött pontok a mérési eredmények. A vastag görbét rekonvolúciós módszerrel illesztettük. A (4) vagy az (5) mechanizmus alapján illesztett görbék gyakorlatilag egybeesnek

alakban írható. Ha az  $f(t' - t)$  pillanatnyi abszorbanciafüggvényt kiterjesztjük negatív reakcióidőkre úgy, hogy  $f(t' - t) \equiv 0$ , ha  $(t' - t) < 0$ , akkor az (1) egyenlet második integráljában a felső határt  $t'$ -ről végtelenre cserélhetjük, és néhány egyszerű átrendezés után felismerhetjük, hogy a detektált abszorbancia nem más, mint a gerjesztő és mérő impulzusok korrelációjának konvolúciója a pillanatnyi abszorbanciafüggvénnyel:

$$A(\tau) = \text{corr}(I_G^n, I_m) \otimes f. \quad (3)$$

A konvolúció következményeit a 3. ábra szemlélteti különböző jellegű kinetikai válaszfüggvények ( $f$ ) esetén. A 3. ábra már sejtetni engedi, hogy ha a különböző kinetikai görbék összegének konvolúcióját detektáljuk az (1) és (2) egyenletek szerint, akkor — a kísérleti hibákat is figyelembe véve — meglehetősen nehéz felismerni a bennük rejlő koncentrációfüggvényeket. Ez az oka annak, hogy a koncentrációfüggvényekben szereplő kinetikai paraméterek jóval pontatlanabban becsülhetők, mint amennyire konvolúció nélkül becsülhetők lennének.

A fenti mérési és detektálási elv kiválóan szemléltethető Gauduel és munkatársai 4. ábrán látható eredményeivel /21/. Az ábrán a mérési pontokat szemlélve megérthetjük a dekonvolúciót is magában foglaló kinetikai paraméterbecslés nehézségeit.

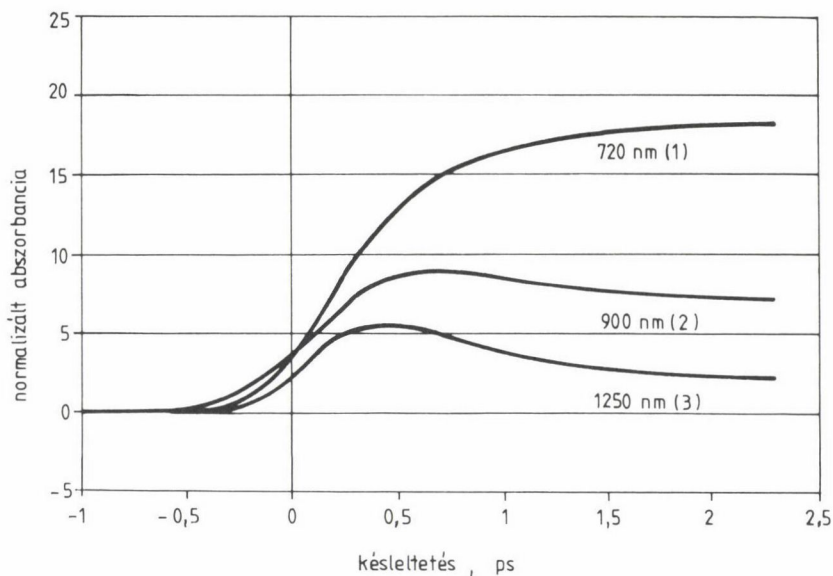
### Az elektronhidratáció kinetikája a szubpikoszekundumos mérések alapján

Az ultragyors lézerfotolízisek eredményeit legkézenfekvőbb lenne közvetlen dekonvolúcióval kiértékelni. Ennek numerikus elvégezhetőségéhez azonban sokkal több mérési pontra és sokkal kisebb mérési hibára lenne szükség. Ennek hiányában a kinetikai és optikai paramétereket csak az ún. rekonvolúció módszerével /29/ lehet hatékonyan becsülni. A legkisebb négyzetes hibájú becslésekhez célszerűen több hullámhossznál kísérletileg megmért  $A(\tau)$  függvényekhez egyszerre illesztünk az (1) és (2) egyenletek szerint felírt kinetikai függvényeket /30/, amelyekben a (2) egyenletben szereplő  $c_1$  függvények helyébe egy feltételezett reakciómechanizmus alapján számított adott függvényeket írunk be. Kielégítő illeszkedés esetén a feltételezett mechanizmust lehetségesként elfogadhatjuk. A 4. ábrán látható kísérleti eredményekre az



mechanizmus alapján számított  $c_1$  modellfüggvények már tökéletesen illeszkednek /21, 30/. Eszerint az elektron hidratációja ún. kétlépéses mechanizmus szerint játszódik le, amelyben mindkét lépés elsőrendű (exponenciális bomlás), a sebességi állandó reciprokaként értelmezhető  $T_1$  és  $T_2$  karakterisztikus időkkal. Ez az eredmény egyúttal azt is jelenti, hogy ha a reakció mechanizmusa ennél bonyolultabb lenne, az a mérési adatok alapján nem derülhetne ki, mert a bonyolultabb mechanizmus ugyanolyan jól illeszkedne, viszont az abban előforduló további paraméterek nem lennének jól becsülhetők. (Ez az ún. rosszul kondicionált paraméterbecslés.)

Az 5. ábra a néhány évvel később Eisenthal laboratóriumában mért eredményeknek a publikált paraméterek alapján történt rekonstrukcióját mutatja /27/. (A publikációban csak a 620 nm-en mért  $A(\tau)$  görbe található.) A 4. és 5. ábra összehasonlításából is kitűnik, hogy a két különböző laboratóriumban mért kinetikai görbék nem azonosak. A két adatsorozatból a (4) mechanizmus szerint becsült optikai és kinetikai paraméterek összehasonlítását az 1. táblázatban láthatjuk. Az eltérések értelmezésére még nem szü-



5. ábra. A Long és munkatársai által publikált /27/ paraméterek alapján rekonstruált "mért" kinetikai görbék. A görbéket úgy állítottuk elő, hogy a 4. ábra mért adatainak megfelelő paraméterű impulzusokkal konvoluáltuk a (4) mechanizmusnak a szerzők által publikált paraméterekkel számított válaszfüggvényeit. A függőleges vonalak az 5 fs-onként egymást követő mérési pontokat imitálják

letett kielégítő magyarázat. Pépin és munkatársai később tanulmányozták az ultragyors lézerfotolízissel keletkező hidratált elektronok hozamának az impulzus intenzitásától való függését /28/. Eredményeik alapján feltételezhető, hogy az impulzus intenzitásától függően változhat az ultragyors lézerfotolízissel ionizált vízben az elektronok kezdeti energiája keletkezésük pillanatában. Azt a feltevést, hogy ettől a kezdeti energiától függ a hidra-

1. táblázat

Gauduel és munkatársai /21/, valamint Long és munkatársai /27/ kísérleti eredményeiből a (4) mechanizmus alapján kapott optikai és kinetikai paraméterek összehasonlítása

Paraméter	$\epsilon_{720 \text{ ir}}$	$\epsilon_{900 \text{ ir}}$	$\epsilon_{1250 \text{ ir}}$	$\tau_1$	$\tau_2$
Mértékegység	$(\text{mol}/\text{dm}^3)^{-1}\text{cm}^{-1}$			fs	
Gauduel et al.	9,6	36,4	57,9	110	240
Long et al.	11,0	13,9	10,2	180	540

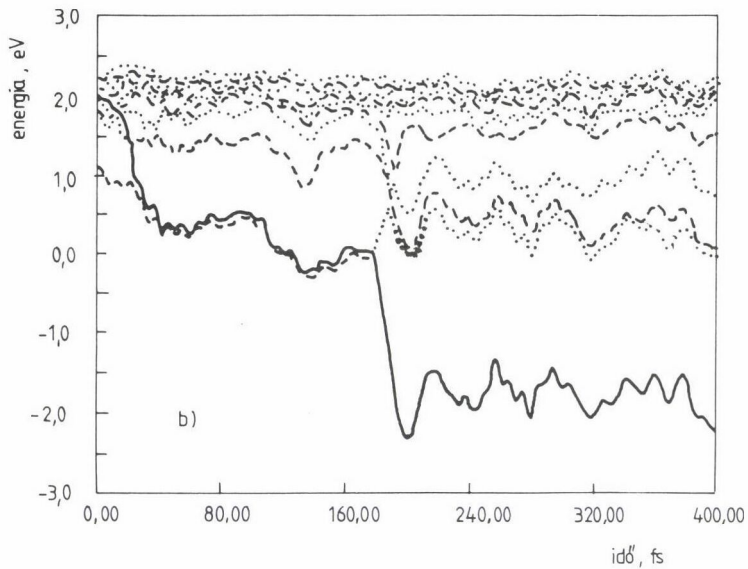
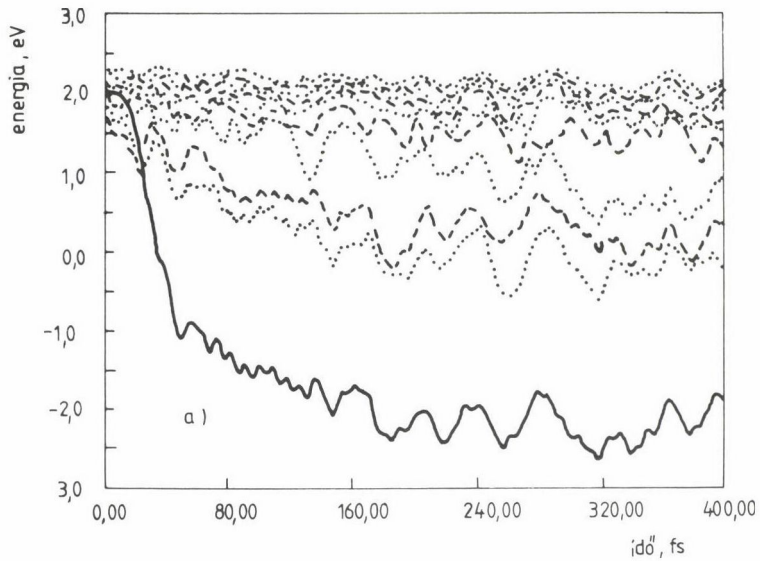
tációhoz szükséges idő, a kvantumdinamikai szimulációk is alátámasztják /35/ (lásd következő fejezet). Elképzelhető, hogy ez megmagyarázza a 4. és 5. ábra közti eltéréseket, ha a jelenség részleteire fény derül.

### Az elektronhidratáció molekuladinamikai szimulációja

A fent leírt kísérletek hatására a molekuladinamikai szimulációs módszer — amelyet korábban a szolvatált elektron szerkezetének és spektrumának szimulációjára alkalmaztak — alkalmazni kezdték az elektronszolvatáció folyamatainak időbeli nyomon követésére is /19, 31—35/. A szimulációk eredményei csak abban az esetben vannak összhangban a kísérleti eredményekkel, ha a szimulált rendszerben flexibilis vízmolekulák (rezgésre képesek, nem merevek) vannak, az elektron energiája pedig nemcsak adiabatikus, hanem diabatikus átmenetek során is változhat /35/. A következőkben csak ezzel a szimulációs módszerrel és annak eredményeivel foglalkozunk.

A szimuláció numerikus technikájának részletei az irodalomjegyzékben 32—35 szám alatt feltüntetett publikációkban olvashatók. Itt inkább a kinetikai-dinamikai szempontból érdekes részletekkel foglalkozunk. A Murphrey és Rossky által szimulált folyadék 200 flexibilis SPC (single point charge; ponttöltés-kölcsönhatású) vízmolekulát tartalmaz egy kocka alakú cellában, a szokásos periodikus határfeltételekkel "végtelenre" kiterjesztve /19/. A kocka mérete olyan, hogy a víz sűrűsége benne  $0,997 \text{ g/cm}^3$ -nek adódjon. A vízmolekulák intramolekuláris potenciálja lehetővé teszi az O—H kötéshossz és az egyensúlyi H—H távolság változásával járó klasszikus rezgéseket. A rezgési állandók úgy vannak megválasztva, hogy a víz alap vibrációs frekvenciáit és az O—H kötés disszociációs energiáját reprodukálják. A vízmolekulák közti kölcsönhatást 6-12 Lennard—Jones potenciálok és ponttöltések között ható Coulomb potenciálok együttesen írják le. A 200 vízmolekulából álló "vízfürdő" klasszikus dinamika szerint változtatja időben a szerkezetét. A vízben lévő egyetlen felesleg-elektront a vízmolekulák terében annak időfüggő Schrödinger-egyenlete reprezentálja. Az elektron—víz kölcsönhatás leírása az elektrosztatikus polarizációs potenciálokra kívül egy alkalmasan választott pszeudo-potenciállal történik /19, 35—36/. Az ily módon jellemzett modellrendszer dinamikáját leíró algoritmus az elektron hullámfüggvényének diabatikus szóródásán /37/ kívül az adiabatus sajátfüggvények közti sztochasztikus átugrását /32/ (surface hopping) foglalja magában.





6. ábra. A Murphrey és Rossky által végzett kvantumdinamikai szimulációk [35] jellegzetes eredményei. Az a) diagramon egy kb. 2 eV kezdeti felesleg energiájú elektron trajektóriája látható, amely lokalizációjakor közvetlenül az s-szerű alapállapotba került. A b) diagram olyan, ugyancsak kb. 2 eV kezdeti felesleg energiájú elektron trajektóriáját mutatja, amely egy p-szerű lokalizált gerjesztett állapotba jut először, majd mintegy 140 fs után, gerjesztési energiáját leadva, ugyancsak egy s-szerű alapállapotba kerül. A pontozott és szaggatott vonalak egyaránt az elektron hullámfüggvényének sajátenergiáit mutatják, változásukkal csak megkönnyítik időbeli alakulásuk nyomon követését. A folytonos vonal az elektron által elfoglalt állapotot mutatja az idő függvényében

A szimulációk kiindulási vízkonfigurációját a 300 K hőmérsékleten egyensúlyba jutott tiszta víz 200 ps ideig tartó molekuladinamikai szimulációjának 5 fs időlépéssel kapott konfigurációi közül véletlenszerűen választották ki. Ehhez a (zérus időhöz tartozó konfigurációhoz) kiszámították a felesleg elektron adiabatikus hullámfüggvényét, és annak egyik sajátállapotába helyezték bele az elektront. Ettől kezdve a víz--elektron rendszer dinamikáját követték nyomon 400 fs időn keresztül. (A 40 szimulációból 39 esetben teljesen relaxált, alapállapotú hidratált elektron keletkezett 400 fs elteltével.) 20 szimuláció kezdetén az elektront a perturbálatlan vízszerkezetbeli 6. gerjesztett állapotába helyezték, ami kb. 2 eV felesleg-energiát jelent az alapállapothoz képest. 20 másik szimuláció kiindulási állapota a 15. gerjesztett állapot volt, amelynek energiája kb. 0,5 eV-tal nagyobb, mint a 6. gerjesztett állapoté.

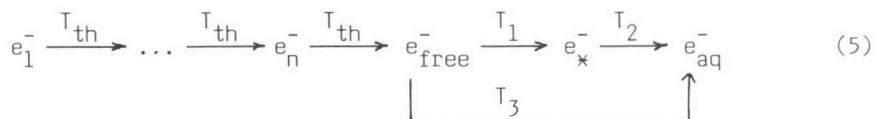
A szimulációk tipikus eredményei a 6. ábrán lévő trajektóriákon láthatók. Mind a kb. 2 eV, mind a kb. 2,5 eV felesleg energiával rendelkező elektron "sorsa" kvalitatíve hasonlóan alakul. A vízben lévő delokalizált kontinuum állapotok sorozatán áthaladva, energiájából veszítve, egyre kisebb energiájú állapotokba jut, majd vagy egy lokalizált gerjesztett (p-szerű) állapotba, vagy rögtön a lokalizált (s-szerű) alapállapotba. A lokalizációt egy gyors vízszerkezet relaxáció követi, amely a hidrátburok kialakulásával jár. Ezzel az alapállapotba jutott elektron teljesen hidratálódik, a reakciótermék  $e_{aq}^-$  keletkezésével. A p-szerű gerjesztett állapot élettartama rövid, a sugárzásmentes átmenettel átalakul alapállapotúvá. Ez utóbbi átalakulás már nem jár jelentős vízszerkezet-változással, mivel az alapállapotba jutás után nem csökken tovább az elektron energiája.

A 20-20 trajektória adatait összehasonlítva kiderül, hogy a magasabb energiájú állapotból induló elektron energialeadási folyamata a lokalizáció előtt tovább tart, mint az alacsonyabb energiájú állapotból induló elektroné. A lokalizációhoz szükséges idő és a gerjesztett lokalizált állapot élettartama erősen fluktuál egyik szimulációról a másikra, de különbözőnek adódik a különböző kezdeti energiájú elektronok esetén.

## Az elektronhidratáció mechanizmusa a molekuladinamikai szimulációk alapján

A szimuláció fent leírt eredményei alapján azt mondhatjuk, hogy a tiszta vízbe injektált, felesleg kinetikus energiával rendelkező elektron először n delokalizált állapotban áthaladva termalizálódik, eljutva egy reakcióképes állapotba ( $e_{free}^-$ ), amely lehetővé teszi az elektron lokalizálódását. A loka-

lizálódás vagy a (4) mechanizmus szerinti két lépésben, vagy közvetlenül, egy lépésben történhet. Ez az összetett reakció a következő mechanizmus formájában írható:



A reakciósémában  $e_1^-$ ,  $e_2^-$ , ...,  $e_n^-$  a termalizációs folyamat közben sorra következő delokalizált állapotokat jelenti,  $T_{th}$  pedig az egy termalizációs lépést jellemző karakterisztikus idő. Az energialeadási lépéseket elsőrendű elemi lépésnek feltételezve  $k_{th} = 1/T_{th}$  az energialeadás valószínűsége időegység alatt. Ha a  $T_1$ ,  $T_2$  és  $T_3$  karakterisztikus idővel jelölt folyamatokat ugyancsak elsőrendű elemi lépésként kezeljük, akkor az (5) mechanizmushoz tartozó differenciálegyenlet-rendszer megoldásfüggvényei az alábbiak /37/:

$$c_1 = c_0 \cdot e^{-k_{th}t} \quad (6)$$

·  
·  
·

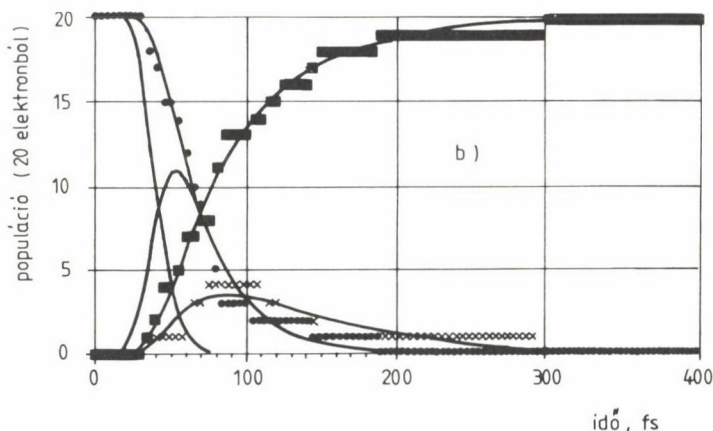
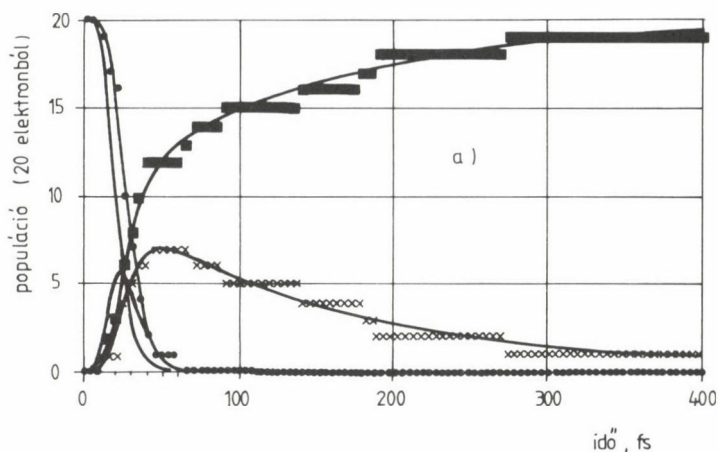
$$c_i = \frac{c_0}{(i-1)!} \cdot (k_{th}t)^{i-1} \cdot e^{-k_{th}t}, \quad 1 < i \leq n \quad (7)$$

$$c_{free} = c_0 \left( \frac{k_{th}}{k_{th} - k_1 - k_3} \right)^n \left\{ e^{-(k_1+k_3)t} - e^{-k_{th}t} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{[(k_{th} - k_1 - k_3)t]^i}{i!} \right\} \quad (8)$$

$$c_* = c_0 k_1 \left( \frac{k_{th}}{k_{th} - k_1 - k_3} \right)^n \left\{ \frac{1}{k_2 - k_1 - k_3} [e^{-(k_1+k_3)t} - e^{-k_2t}] - \sum_{i=0}^{n-1} \frac{(k_{th} - k_1 - k_3)^i}{(k_{th} - k_2)^{i+1}} \left[ e^{-k_2t} - e^{-k_{th}t} \sum_{m=0}^i \frac{[(k_{th} - k_2)t]^m}{m!} \right] \right\} \quad (9)$$

$$c_{aq} = c_0 \left[ 1 - e^{-k_{th}t} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(k_{th}t)^j}{j!} \right] - c_{free} - c_*. \quad (10)$$

A fenti koncentrációfüggvényekben  $c_0$  a vízbe injektált felesleg elektron koncentrációja  $t = 0$  időpillanatban (azaz, az  $e_1^-$  kezdeti koncentrációja), és minden indexelt  $k$  a megfelelően indexelt  $T$  karakterisztikus idő reciproka.



7. ábra. A 6. ábrán látható szerkezetű 20-20 db trajektóriából konstruált populációs adatok és az (5) mechanizmus alapján azokra illesztett görbék. A populációs adatok jelei a következők:  $\bullet$  — az összes delokalizált állapotban lévő elektronok száma ( $c_{\text{free}} + \sum c_i$ ),  $x$  — a lokalizált gerjesztett állapotban lévő elektronok száma,  $\blacksquare$  — a lokalizált alapállapotban lévő elektronok száma. A vastag folytonos görbék az (5) mechanizmus alapján, a 2. táblázatban lévő paraméterekkel számított, a populációs adatokra illeszkedő függvények. A vékony görbék a számított  $\sum c_i$  (monoton csökkenő) és  $c_{\text{free}}$  (maximumon áthaladó) időfüggő koncentrációk. Az a) diagramon a kb. 2,0 eV felesleg energiával a vízbe injektált, a b) diagramon a kb. 2,5 eV felesleg energiával a vízbe injektált elektronok hidratációs kinetikája látható

A vázolt mechanizmus helyessége a 20-20 szimulált trajektória alapján vizsgálható, jó illeszkedés esetén pedig a benne szereplő kinetikai paraméterek becsülhetők. Ezen illesztési-becslési feladathoz ún. populációs görbéket szerkesztettünk a szimulációs adatokból. Ehhez a szimulációs trajektó-

## 2. táblázat

Murphrey és Rossky elektronhidratáció-szimulációs eredményei /35/ alapján az (5) mechanizmus becsült paraméterei /38/ kb. 2 eV és kb. 2,5 eV kezdeti felesleg energiájú elektronok hidratációjára esetén

Paraméter	~2 eV kezdeti felesleg energia	~2,5 eV kezdeti felesleg energia
$T_1$ (fs)	16 ( <u>+5</u> )	92 ( <u>+10</u> )
$T_2$ (fs)	148 ( <u>+6</u> )	67 ( <u>+7</u> )
$T_3$ (fs)	12 ( <u>+4</u> )	48 ( <u>+4</u> )
$T_{th}$ (fs)	3,5 ( <u>+0,4</u> )	3,1 ( <u>+0,13</u> )
$T_1/T_3$ (elágazási arány)	55 : 45	65 : 35
termalizációs idő (fs)	20 ( <u>+2,5</u> )	40 ( <u>+1,6</u> )

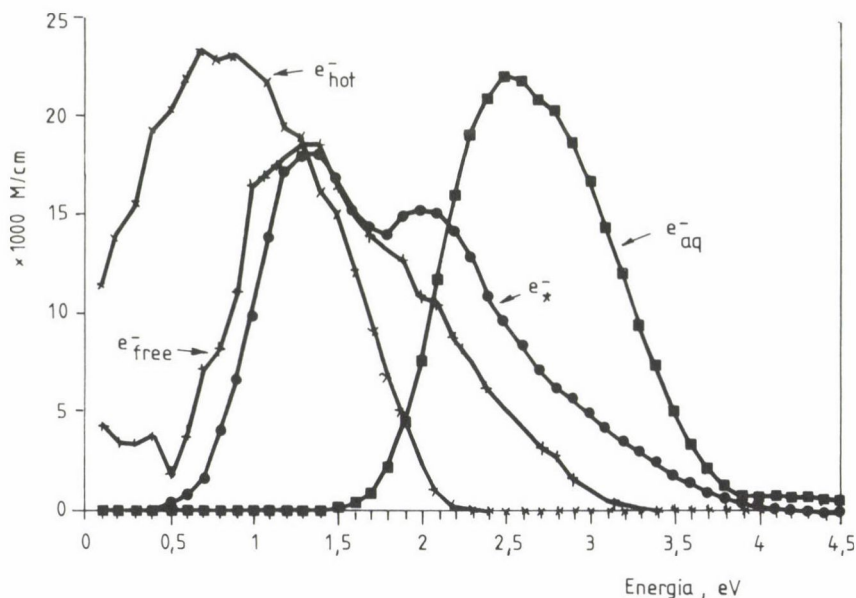
riák alapján 5 fs időközönként megszámloltuk, hogy 20 elektronból mennyi volt az adott állapotban. A besorolás az  $e_x^-$  és  $e_{aq}^-$  állapotokba egyértelmű, de az nem dönthető el egy adott gerjesztett állapotról, hogy az már  $e_{free}^-$ , vagy még a lokalizációra alkalmatlan, magasabb energiájú delokalizált állapotban van. Ezért mindent összeszámloltunk, ami nem  $e_x^-$  és nem  $e_{aq}^-$ , így egy harmadik populációs görbét kaptunk, ami a delokalizált elektronok számának időbeli alakulását írja le. E három "kísérleti" görbéhez illesztettük azután a  $c_{aq}$ ,  $c_x$  és a  $c_{free} + \sum_{i=1}^n c_i$  függvényeket. Az említett populációs görbék és az illesztett függvények a 7. ábrán láthatók.

Az ábrán azonnal látszik, de részletes statisztikus vizsgálatok is alátámasztják /37/, hogy az (5) mechanizmus kitűnően illeszkedik a számítógépes kísérletek adataira. Az (5) mechanizmus becsült kinetikai paramétereit a 2. táblázat foglalja össze, amelyből kitűnik a paraméterek becslésének megfelelő megbízhatósága. A becsült paraméterek azt támasztják alá, hogy az elektronhidratáció mechanizmusa függ a vízbe injektált elektronfelesleg kinetikus energiájától. Ami a táblázatban szereplő "elágazási arányt" illeti, annak becslése a  $T_1/T_3$  hányadosból nem elég megbízható annak eldöntésére, hogy a ~0,5 eV energiakülönbség hatására valóban szignifikáns-e a különbség a közvetlenül, illetve a két lépésben hidratálódó elektronok hányadában.

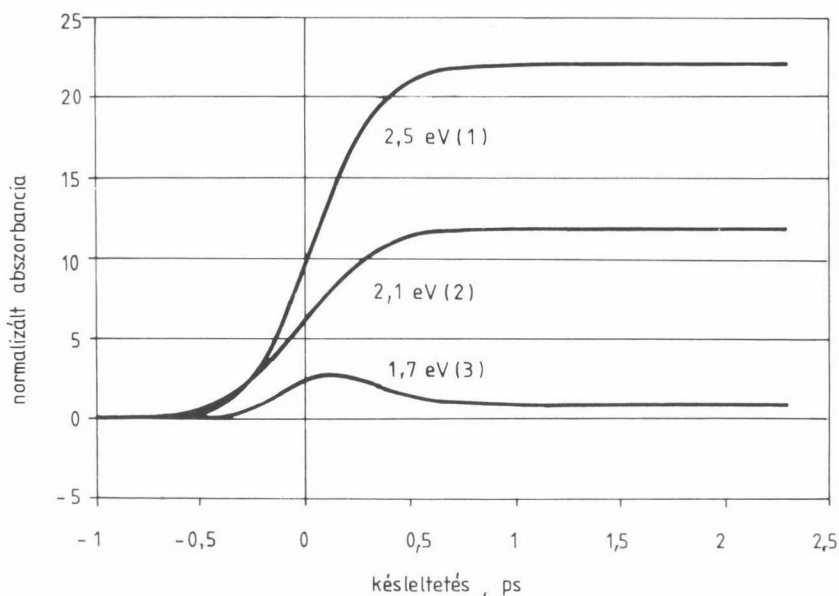


## Az ultragyors lézerfotolízis és a molekuladinamikai szimuláció eredményeinek összehasonlítása

Mint azt már a (3) egyenlet kapcsán leírtuk, az ultragyors lézerfotolízis eredményeiből a konvolúció következtében nem lehet rekonstruálni a konvolúció nélküli kinetikai görbéket. Emiatt a lézerfotolízis és a szimuláció eredményeinek összehasonlítására az az egyetlen módszer kínálkozik, hogy a szimuláció alapján felállított mechanizmust és annak becsült paramétereit beírjuk a (3) konvolúciós integrálokba, ily módon "utánozva" egy mérést, és ezt a konvolúcióval kapott függvényt hasonlítjuk a mérési eredményekhez. Ahhoz, hogy a konvolúció eredményeként abszorbanciát kapjunk, a (2) egyenletbe a reakcióban szereplő molekulafajták  $\epsilon_i$  moláris abszorpciós együtthatóját is bele kell írni. A szimuláció során az elektron minden állapotának spektrumát is kiszámították /35/ (8. ábra), így a szükséges adatok rendelkezés állnak.



**8. ábra.** A kvantumdinamikai szimuláció /35/ során a különböző állapotú elektronokra számított abszorpciós spektrumok az energia függvényében. A vízbe injektált delokalizált elektron ( $e_{hot}^-$ ) spektruma vöröseltolódással igen hamar átmegy az  $e_{free}^-$  spektrumba, ami a lokalizálhatóságig tovább már nem változik. A gerjesztett lokalizált állapot ( $e_{*}^-$ ) spektruma tipikus, két maximumos lefutású. Feltehetően mind a négy spektrumra jellemző a kb. 0,5 eV-tal balra (az alacsonyabb energiák felé) történő "elcsúszás", ami eddig minden szimulációval számított  $e_{aq}^-$  spektrum jellemző tulajdonsága volt. Az elcsúszás oka bizonyára az alkalmazott pszeudopotenciál közelítő jellegében kereshető



9. ábra. A kvantumdinamikai szimulációk kinetikai vizsgálatából kapott /38/, a 2. táblázatban az (5) mechanizmus alatt felsorolt paraméterekkel számított kinetikai görbék konvolúciója a 4. ábra mért adatainak megfelelő impulzusokkal. A görbék a 4. és 5. ábrán láthatókkal összehasonlítva vethetjük össze a kvantumdinamikai szimuláció eredményeit az ultragyors lézerfotofizika kísérletek eredményeivel. Az ábrákon zárójelben feltüntetett számok az egymásnak megfelelő kinetikai görbék azonosítását segítik elő

A 9. ábra az így módon konvoluált kinetikai görbéket mutatja, amelyeket a 4. és az 5. ábra görbéihez hasonlíthatunk.

Az összehasonlítás eredményeként elmondhatjuk, hogy a szimuláció alapján készült konvoluált görbék kvalitatíve egészen hasonlóak, mint az Eisen-thal és munkatársai által mért kísérleti görbék. Lehetséges, hogy a szimuláció kiindulási körülményei ( $\sim 2$ , ill.  $\sim 2,5$  eV kiindulási felesleg energia) közelebb állnak az általuk alkalmazott kísérleti körülményekhez, mint a Gauduel és munkatársai által alkalmazotthoz. (A kezdeti energia különbözőségét főleg a gerjesztő impulzus energiájának különbözősége magyarázhatja /28/.)

Az összehasonlításra még egy módszer kínálkozik. A rekonvolúciós technikával történő statisztikai analízis lehetővé teszi, hogy a 4. ábrán látható kísérleti adatokat felhasználva megbecsüljük a szimulációban talált (5) mechanizmus paramétereit. Ezt a vizsgálatot elvégezve, a Gauduel és munkatársai által mért kinetikai görbék alapján a 3. táblázatban látható kine-

### 3. táblázat

A Gauduel és munkatársai által publikált kísérleti adatokból /21/ számított optikai és kinetikai paraméterek a (4) és az (5) mechanizmus alapján végezve a kiértékelést

Paraméter	(4) mechanizmussal	(5) mechanizmussal
$\epsilon_{\text{hot}}^{720}$	—	3,6
$\epsilon_{\text{free}}^{720}$	—	7,1
$\epsilon_{*}^{720}$	9,6	13,3
$\epsilon_{\text{hot}}^{900}$	—	14,3
$\epsilon_{\text{free}}^{900}$	—	25,7
$\epsilon_{*}^{900}$	36,4	28,6
$\epsilon_{\text{hot}}^{1250}$	—	29,7
$\epsilon_{\text{free}}^{1250}$	—	34,5
$\epsilon_{*}^{1250}$	57,9	36,6
$T_{\text{th}}$	—	6
$T_1$	110	100
$T_2$	240	330
$T_3$	—	350

itikai paraméterek becsülhetők olyan módon, hogy kényszerfeltételek bevezetésével a rosszul meghatározott paramétereket a szimulációs eredményekkel lehető legjobb összhangban tartjuk. A becsült paraméterekből látható, hogy a kísérleti eredmények jó összhangban vannak az (5) elágazó mechanizmussal. Összehasonlításképpen a táblázatban feltüntettük az egyszerűbb (4) mechanizmus alapján számítható paramétereket is. A különböző mechanizmusokkal kapott kinetikai és spektroszkópiai paraméterek jelentősen különböznek egymástól. Ez arra enged következtetni, hogy az ultragyors lézerfotolízis kísérleti eredményeiből számított kinetikai és spektroszkópiai paramétereket csak abban az esetben tarthatjuk megbízhatónak, ha a becslési eljárás során felhasznált mechanizmus kellőképpen bizonyítottnak tekinthető. Egyébként bármi-

lyen becsült paramétert csak az adott (feltételezett) mechanizmus keretei között lehet értelmezni.

Végezetül említsük meg a kísérleti és a szimulált adatok összehasonlításának még egy aspektusát. A szimulációkban az energiakülönbség  $\sim 0,5$  eV, míg az ultragyors lézerfotolízis során a lehetséges energiakülönbség egy foton energiája, ami a 4. és 5. ábrán bemutatott kísérletek esetében  $\sim 4$  eV, a legutóbbi mérések /28/ esetén is  $\sim 2,0$  eV. Ahhoz tehát, hogy a különböző gerjesztő impulzus intenzitások következtében fellépő különbségeket a szimuláció alapján értelmezni tudjuk, nem néhány tized eV, hanem néhány eV kezdeti energiakülönbségű elektronok hidratációját kellene szimulálni. Ez azt jelenti, hogy a jelenlegi kb. 30 elektronállapot helyett a delokalizált kontinuumban akár több száz állapotot kellene figyelemmel kísérni. Talán a közeljövő szuperszámítógépei ezt egyszer majd lehetővé teszik.

#### Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetét fejezi ki az Országos Tudományos Kutatási Alapnak az OTKA T4187 szerződés alapján nyújtott kutatási támogatásért.

#### Összefoglalás

A hidratált elektron kutatásáról szóló rövid bevezető után az elektronhidratáció dinamikájának ultragyors lézerfotolízissel történő kísérleti és kvantumdinamikai szimulációval történő elméleti vizsgálatáról tudósítunk.

Leírjuk az ultragyors lézerfotolízisre használatos kísérleti berendezést és a detektált jel konvolúciós létrejöttének matematikai részleteit, majd az e módszerrel kapott elektronhidratációs kinetikai eredményeket. A továbbiakban a Murphrey és Rossky által nemrég elvégzett nem-adiabatikus kvantumdinamikai szimuláció eredményeit ismertetjük, amelyben az elektron flexibilis vízmolekulákból álló vízfürdőben hidratálódott. E szimuláció eredményeinek statisztikai analízise alapján felépítünk egy olyan mechanizmust, amely spontán energialeadások sorozatából álló termalizációval kezdődik a delokalizált gerjesztett állapotok sokaságában, majd két, elágazó úton hidratálódik. Az egyik az ún. kétlépéses hidratáció, a másik pedig egy egylépéses, direkt lokalizáció a hidratált elektron alapállapotába.

Végezetül összehasonlítjuk az ultragyors lézerfotolízis eredményeit a szimulációval, és kvantitatíve megmutatjuk, hogy a szimuláció alapján felírt mechanizmus teljes mértékben összhangban van az elérhető kísérleti eredményekkel.

#### Summary

After a short introduction dealing with the history of hydrated electron research, ultrafast laser spectroscopical experiments and quantum dynamical simulations on electron hydration are discussed in details.





A description of the pump-and-probe laser technique and the mathematical formulation of the convoluted signal detected in these experiments is followed by the discussion of experimental results on electron hydration dynamics obtained with this method. After a survey of the non-adiabatic quantum dynamical simulation results obtained recently by Murprhey and Rossky /35/ for an electron in a water bath containing flexible water molecules, a new hydration mechanism is constructed, based on the statistical analysis of the simulation results. According to this mechanism, a thermalization via spontaneous deexcitations across a manifold of delocalised excited states is followed by a branching between a two-step hydration and a trapping path leading directly to the ground state of the hydrated electron.

Finally, the comparison of the laser experiments with the simulation quantitatively shows that the mechanism based on the simulation is completely in accordance with available experimental data.

#### Irodalom

1. Stein, G., Discuss. Faraday Soc., 12, 288 (1952).
2. Platzman, R. L., Publ. No. 305, US Natl. Res. Coun., p. 34 (1953).
3. Samuel, A. H., Magee, J. L., J. Chem. Phys., 21, 1080 (1953).
4. Kuppermann, A., J. Chem. Ed., 36, 279 (1959).
5. Gilbert, C. W., Keene, J. P., Browne, P. F., Davy, T. J., In: British Empire Cancer Campaign, 38th Annual Report, Part II. 1960. p. 498.  
Keene, J. P., Nature, 188, 843 (1960); 197, 47 (1963).
6. Matheson, M. S., Annu. Rev. Phys. Chem., 13, 77 (1962).
7. Hart, E. J., Boag, J. W., J. Am. Chem. Soc., 84, 4090 (1962).  
Boag, J. W., Hart, E. J., Nature, 197, 45 (1963).
8. Hart, E. J., Anbar, M., The Hydrated Electron. Wiley, New York (1970).
9. Jortner, J., Kestner N. R. (eds), Electrons in Fluids. Springer, Berlin (1973).
10. Dayton, F. S., Chem. Soc. Rev. 4, 323 (1975).
11. Brodsky, A. M., Tsarevsky, A. V., Adv. Chem. Phys. 44, 483 (1980).
12. Gilles, L., Aldrich, J. E., Hunt, J. N., Nature, 243, 70 (1973).
13. Tachiya, M., Mozumder, A., J. Chem. Phys., 60, 3037 (1974).
14. Schiller, R., Vass, Sz., Int. J. Radiat. Phys. Chem. 6, 223 (1974).
15. Chase, W. J., Hunt, J. N., J. Phys. Chem., 79, 2835 (1975).
16. De Silvestri, S., Laporta, P., Magni, V., Europhys. News 17, 105 (1986).
17. Wiesenfeld, J. M., Ippen, E. P., Chem. Phys. Letters 73, 47 (1980).
18. Az elektronlokalizáció kontinuummodelljeinek áttekintését lásd Schiller, R., in: Excess Electrons in Dielectric Media. Eds Ferradini, C., Jay-Gerin, J.-P., p. 105, CRC Press, Boca Raton, USA 1991.
19. Rossky, P. J., Schnitker, J., J. Chem. Phys., 92, 4277 (1988).
20. Nikogosyan, D. N., Oraevsky, A. A., Rupasov, V. I., Chem. Phys., 77, 131 (1983).
21. Gauduel, Y., Migus, A., Martin, J. L., Lecarpentier, Y., Antonetti, A., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 89, 218 (1985);  
Migus, A., Gauduel, Y., Martin, J. L., Antonetti, A., Phys. Rev. Lett., 58, 1559 (1987).
22. Gauduel, Y., Pommeret, S., Migus, A., Antonetti, A., Radiat. Phys. Chem., 34, 5 (1989);  
J. Phys. Chem., 93, 3880 (1989); Chem. Phys., 149, 1 (1990).
23. Gauduel, Y., Pommeret, S., Migus, A., Yamada, N., Antonetti, A., J. Am. Chem. Soc., 112, 2925 (1990).
24. Gauduel, Y., Pommeret, S., Migus, A., Antonetti, A., J. Phys. Chem., 95, 533 (1991).
25. Long, F. H., Lu, H., Eiselthal, K. B., Chem. Phys. Lett., 160, 464 (1989).
26. Long, F. H., Lu, H., Eiselthal, K. B., J. Chem. Phys., 91, 4413 (1989).
27. Long, F. H., Lu, H., Eiselthal, K. B., Phys. Rev. Lett., 64, 1469 (1990).
28. Pépin, C., Houde, H., Remita, H., Goulet, T., Jay-Gerin, J.-P., Phys. Rev. Lett., 69, 3389 (1992).



29. McKinnon, A. E., Szabó, A. G., Miller, D. R., J. Phys. Chem., 81, 1564 (1977).
30. Keszei, E., Jay-Gerin, J.-P., Radiat. Phys. Chem., 33, 183 (1989).
31. Schnitker, J., Rossky, P. J., Kenney-Wallace, G. A., J. Chem. Phys., 85, 2986 (1986).
32. Tully, J. C., J. Chem. Phys., 93, 1061 (1990).
33. Webster, F. A., Rossky, P. J., Friesner, R. A., Comput. Phys. Commun., 93, 494 (1991).
34. Webster, F. A., Schnitker, J., Friedrichs, M. S., Friesner, R. A., Rossky, P. J., Phys. Rev. Lett., 66, 3172 (1991).
35. Murphrey, T. H., Rossky, P. J., J. Chem. Phys., 99, 515 (1993).
36. Space, B., Coker, D. F., J. Chem. Phys., 96, 652 (1992).
37. Pechukas, P., Phys. Rev., 181, 174 (1969).
38. Keszei, E., Nagy, S., Murphrey, T. H., Rossky, P. J., J. Chem. Phys., 99, 2004 (1993).

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója  
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte

Felelős vezető: Zöld Ferenc igazgató  
Budapest, 1994. -- Nyomdai táskaszám: 22481

Felelős szerkesztő: Csákvári Béla  
Műszaki szerkesztő: Sándor István  
Megjelent: 18,9 (A/5) ív terjedelemben

HU ISSN 0022--9814

## CONTENTS

*Lectures delivered on the scientific session titled as "Theory and Practice" held on the General Assembly of the Hungarian Academy of Sciences, May 11, 1993*

<i>Markó, L., the President of the Department of Chemical Sciences: Some questions of our scientific life as reflected by the work of our committees . . . . .</i>	3
<i>Dékány, I., Balázs, J., Puskás, S.: Application of the new results of colloid chemistry in the crude oil production and in the environmental protection . . . . .</i>	22
<i>Beyer, H., Horváth, J.: Removal of paraffins from light oils by zeolites based on the results of basic research . . . . .</i>	35
<i>Solymosi, J.: New results in the nuclear environmental control of Hungary . . . . .</i>	43
<i>Környei, J.: In vivo pharmacons: from design strategies to realization . . . . .</i>	51
<i>Nógrádi, M.: The Ipriflavon story . . . . .</i>	55
<i>Novák, L.: The synthesis and application of feromons . . . . .</i>	59
<i>Ötvös, L.: Hevizos: from basic research to the medicine . . . . .</i>	64
<i>Tyihák, E., Mincsovics, E.: Fundamental improvement of layer-system liquid chromatography: identities and differences between OPLC and HPLC . . . . .</i>	79
<i>Fehér, Zs., Tóth, K., Pungor, E.: Automatic and electrochemical measuring systems . . . . .</i>	100
<i>Körmendy, I.: Recent results of food conservation by thermal processing . . . . .</i>	111
<i>Hajós, Gy., Gelencsér, É., Bodnár, J., Sisak, Cs., Mátrai, B.: Decrease of allergen character of food proteins by enzymatic method . . . . .</i>	121
<i>Antal, I.: Studies of cross-linked polymers in the Research Institute for Plastics . . . . .</i>	127
<i>Nagy, J.: Realized results of basic research concerning silicones . . . . .</i>	138
<i>Geley, F.: Applied research in the field of polymers . . . . .</i>	146
<i>Blickle, T.: From the industrial realization to the consistent theory (Particle-dispersion systems)</i>	150
<i>Veress, G.: Technical chemistry, the stepchild of R + D . . . . .</i>	170

### *Lectures*

<i>Lasztity, R., Tömösközi, S., Bajkai, T.: Technofunctional properties and technological importance of food protein concentrates and isolates . . . . .</i>	173
<i>Keszei, E.: The dynamics of electron hydration . . . . .</i>	197



Ára: 360,— Ft 10% áfával

## TARTALOMJEGYZÉK

*A Magyar Tudományos Akadémia 1993. évi közgyűlése keretében a Kémiai Tudományok Osztálya „Elmélet és gyakorlat” tárgyú tudományos ülésszakának előadásai (1993. május 1.)*

<i>Markó L. osztályelnök: Tudományos életünk néhány kérdése bizottságaink munkájának tükrében</i>	3
<i>Dékány I., Balázs J., Puskás S.: A kolloidkémia új kutatási eredményeinek alkalmazása a kőolajtermelésben és a környezetvédelemben</i>	22
<i>Beyer H., Horváth J.: Alap kutatási eredményeink hasznosítása gázolajok zeoliton történő paraffinmentesítésére</i>	35
<i>Solymosi J.: Új eredmények a hazai nukleáris környezetellenőrzésben</i>	43
<i>Környei J.: In vivo radiofarmakonok: a tervezési stratégiáktól a megvalósításig</i>	51
<i>Nógrádi M.: Az Ipriflavon története</i>	55
<i>Novák L.: Feromonok szintézise és felhasználása</i>	59
<i>Ötvös L.: Hevizos: alapkutatástól a gyógyszerig</i>	64
<i>Tyihák E., Mincsovics E.: A rétegrendszerű folyadékkromatográfia alapvető továbbfejlesztése: azonosságok és eltérések az OPLC és a HPLC között</i>	79
<i>Fehér Zs., Tóth K., Pungor E.: Automatikus és elektrokémiai mérőrendszerek</i>	100
<i>Körmeny I.: Az élelmiszertartósító hőkezeléshez kapcsolódó kutatások új eredményei</i>	111
<i>Hajós Gy., Gelencsér É., Bodnár J., Sisak Cs., Mátrai B.: Élelmiszerfehérjék allergén jellegének csökkentése enzimes módszerrel</i>	121
<i>Antal I.: Térhálós polimerek kutatása a Műanyagipari Kutató Intézetben</i>	127
<i>Nagy J.: Szilikonkutatásunk megvalósult eredményei</i>	138
<i>Geleji F.: Alkalmazott kutatások a polimerek területén</i>	146
<i>Blickle T.: Az ipari megvalósítástól az egységes elméletig (Szemcsediszperziós rendszerek)</i>	150
<i>Veress G.: Műszaki kémia, a K+F mostohagyermek</i>	170

### *Előadások*

<i>Lásztity R., Tömösközi S., Bajkai T.: Élelmiszerfehérje koncentrátumok és izolátumok technofunkcionális sajátosságai és technológiai jelentőségük</i>	173
<i>Keszei E.: Elektron hidratációjának dinamikája</i>	197